

25



PATENTE DE INTRODUCCION

191375

191375

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

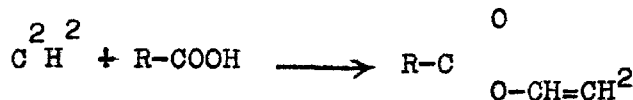
"Procedimiento de síntesis de ésteres vinílicos
"de ácidos carboxílicos".

=====

SOLICITANTES: SOCIETE BELGE DE L'AZOTE ET DES PRODUITS
CHIMIQUES DU MARLY, domiciliada en
RENORY-UGRÉE, Provincia de Lieja, Bélgica.

=====

Como ya se sabe, existen dos métodos principales de síntesis directa de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, partiendo de acetileno, según la reacción



5. Según el primero de dichos métodos, que es el más antiguo, se trabaja en fase heterogénea, líquido-gaseosa. Como en la síntesis de los halogenuros vinílicos y en particular del cloruro vinílico, se utilizan en este procedimiento como catalizadores, sales de mercurio, ya sea solas, o ya sea en combinación con otros reactivos.
- 10.

- 2 191375²⁵ FNE. 1

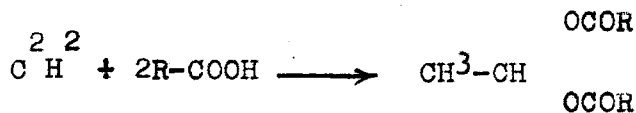


15. En el segundo método se trabaja en fase homogénea gaseosa, o vapor, utilizando como catalizadores, carbón activo impregnado de sales de cinc o de cadmio de los ácidos carboxílicos de los que se quiere preparar los ésteres vinílicos.

Cada uno de estos métodos presenta ciertos inconvenientes.

20. En el método en fase heterogénea, los catalizadores a base de mercurio se agotan con mucha rapidez y su regeneración es una operación más bien molesta. Además, es difícil impedir la formación simultánea de diésteres etilidénicos tales como el diacetato etilidénico, debido al hecho de que la reacción principal va siempre acompañada de una reacción secundaria más o menos importante según las condiciones operatorias y que se efectúa según el

25. modelo de reacción



30. El inconveniente principal de los procedimientos en fase homogénea consiste en la inestabilidad de las sales orgánicas de cinc o de cadmio que, a la temperatura de la reacción, o bien abandonan su soporte por sublimación, provocando así taponamientos en las tuberías de salida del horno de catalisis, o también se descomponen con formación de cetonas. Estos catalizadores tienen pues también, una

35. duración de actividad relativamente corta y además, debido al precio del carbón activo su costo es excesivamente elevado.

40. La presente invención pertenece a la categoría de los procedimientos en los que se trabaja en fase gaseosa, y se refiere más especialmente a la naturaleza de los

25 FEB
191375



catalizadores, constituidos, según la invención, por silicatos y polisilicatos de cinc y/o de cadmio. La Sociedad solicitante ha descubierto, en efecto, que estas sales minerales son catalizadores especialmente eficaces y universales de las reacciones entre el acetileno y los diversos ácidos carboxílicos y que su empleo permite evitar los principales inconvenientes de los antiguos catalizadores de sales orgánicas de cinc y de cadmio.

45. En cuanto a los catalizadores de las reacciones entre el acetileno y los ácidos orgánicos, se sabe que estas sales orgánicas son bastante específicas, es decir, que catalizan sobre todo la reacción del acetileno con el ácido de que están en sí formadas. Así, pues, el acetato de cinc se emplea de preferencia como catalizador de la síntesis del acetato vinílico, mientras que, por ejemplo, el butirato de cinc se presta más especialmente a la síntesis del butirato vinílico, etc.

50. Por el contrario, los silicatos objeto de la invención, tienen empleo universal para todos los ácidos carboxílicos indistintamente, lo que permite por ejemplo, servirse de una misma instalación para la preparación sucesiva o alternativa de ésteres vinílicos de ácidos diferentes, sin que haya necesidad de cambiar el catalizador. Estos nuevos catalizadores son mucho más eficaces y más resistentes que los de las sales de cinc o de cadmio de los ácidos orgánicos fijados sobre carbón activo. La duración de su actividad por mucho superior a la del acetato de cinc sobre carbón activo, alcanza varios centenares de horas de marcha. Por consiguiente, con un volumen dado de estos catalizadores se puede, antes de que se agoten, producir



una cantidad de ésteres vinílicos varias veces múltiple de la suministrada por un mismo volumen de los catalizadores antiguos.

75. No teniendo necesidad de fijarse sobre carbón activo, como las sales orgánicas de cinc y de cadmio, estos nuevos catalizadores de silicatos y polisilicatos de cinc son además de un costo mucho más económico.

La preparación de estos catalizadores es muy sencilla y fácil.

80. Por ejemplo, para preparar catalizadores de silicatos o polisilicatos de cinc, se tratan en frío, con una solución de una sal de cinc, soluciones más o menos diluidas de silicatos de sosa comercial a 30° Bé. Como sal de cinc se puede emplear de preferencia el cloruro

85. que es económico y fácil de preparar. Según la relación molecular en la que se emplean estos dos reactivos y según el grado de dilución, se obtiene una gama muy variada de precipitados gelatinosos de silicatos o polisilicatos de cinc. Estos precipitados que después de lavado eventual,

90. oreado y secado parcial o completo, se trituran, se retuercen o se les dá forma de palillos o de comprimidos y después se someten a un nuevo secado a unos 140° C., constituyen en estas diferentes formas, catalizadores de gran porosidad, cuya densidad aparente es de un 0,5. Todos

95. estos silicatos son, a grados de actividad diferentes, sin embargo, excelentes catalizadores de ésteres vinílicos orgánicos y del acetato vinílico, en particular. Muy superiores al acetato y a las otras sales orgánicas de cinc, se distinguen especialmente por su resistencia mecánica y su

100. estabilidad extraordinarias.

191375²⁵ FNE



105. Precipitando por ejemplo por una solución acidulada de cloruro de cinc, una solución que contenga con relación a esta última un exceso de silicato de sosa, se puede tambien, por el mismo método de preparación, obtener catalizadores en forma de gel de sílice activos a base de silicato de cinc. Por su gran superficie interna y la diseminación extrema del material activo, estas geles se muestran muy ventajosas para ciertas aplicaciones.

110. Las temperaturas a las que estos catalizadores se emplean varían dentro de ciertos límites que dependen de la naturaleza y de la composición del silicato de cinc y de la naturaleza del ácido que se pone en reacción con el acetileno. Para la preparación del acetato vinílico se sitúan por ejemplo entre 175° y 250° C., pero se las
115. mantiene de preferencia lo más bajas posible, afin de evitar la formación de acetaldehído como subproducto de la reacción.

120. Cuando se calienta previamente la mezcla de ácido acético y de acetileno, tomándose este último en exceso, antes de hacerla pasar al horno de catalisis, puesto a la temperatura deseada, es suficiente la exotermicidad de la reacción, por lo general, para mantener la temperatura del catalizador.

125. Las condiciones en que se trabaja y que pueden adoptarse con estos catalizadores, ván representadas por los ejemplos que vienen a continuación, que se citan como simple título indicativo, y en ningun modo de caracter limitativo.

130. EJEMPLO I.- En un horno de catalisis constituido por un haz tubular, calentado por circulación de aceite

25 ENF 1
191375



- y conteniendo 13 litros de catalizador de silicato de cinc, en la cual la proporción de SiO_2/ZnO es de 0,9 se hace pasar una mezcla de 4.200 litros de acetileno y de 1.500 grs. de ácido acético por hora. Al principio, se ha trabajado a
135. 170° C., pero a medida que tiene lugar el envejecimiento del catalizador se ha ido elevando progresivamente la temperatura de modo que se mantenga constante el grado de transformación del ácido acético. Este era de un 60%. Los productos de la reacción y el ácido acético que no han reaccionado se
140. han condensado por los medios habituales de refrigeración; el exceso de acetileno ha sido enviado de nuevo al ciclo. En marcha continua, se ha extraído por hora 1.750 a 1.850 gramos de condensado de densidad próxima a 0.960 y conteniendo 67 a 70% de acetato vínfilico y un 30% de
145. ácido acético que se ha separado por destilación.

No se ha comprobado la formación de diacetato de etilideno, sino solamente la de una reducida cantidad de acetaldehído.

- EJEMPLO II. En un horno eléctrico de laboratorio, que contiene 250 cm^3 del mismo catalizador de silicato de cinc que en el Ejemplo I se hace pasar una mezcla de 80
150. litros de acetileno y de 40 grs. de ácido butírico por hora. Habiéndose mantenido la temperatura de reacción a unos 220° C., se ha obtenido por condensación de los productos de la reacción, una mezcla que contiene, aproximadamente
155. 70% de butirato de vinilo, al lado del ácido butírico que no ha reaccionado.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse
160. constar que las disposiciones anteriormente indicadas son



susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye su esencia y por lo que se solicita patente de Introducción, por 10 años en España: " Procedimiento de síntesis de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos"; caracterizándose por lo siguiente:

165. 1º.= Procedimiento de síntesis de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos y en particular de acetato vinílico por reacción catalítica, en fase homogénea gaseosa, de vapores de ácidos carboxílicos y en particular de vapores de ácido acético, con acetileno, empleado, de preferencia, en exceso, caracterizándose porque, a temperaturas variables según la naturaleza de los catalizadores y ácidos que se han utilizado, se hace pasar la mezcla de reacción de acetileno y de vapores de ácido, eventualmente previamente calentados sobre catalizadores constituidos de silicatos y polisilicatos de cinc o de cadmio, eventualmente diseminados en una gel de sílice y que pueden emplearse sin soporte de carbón activo.

170. 2º.= Procedimiento de síntesis de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos según reivindicación 1ª, caracterizándose porque se emplean catalizadores que se obtienen haciendo reaccionar, de preferencia en frío, soluciones de sales de cinc o de cadmio, por ejemplo los cloruros, sobre unas soluciones convenientemente diluidas de silicatos alcalinos, en proporciones variables y que mediante operaciones en sí conocidas, de lavado y secado y de formación, se transforman los precipitados gelatinosos obtenidos en masas catalíticas de gran porosidad.

175. 3º.= Procedimiento de síntesis de ésteres vinílicos de

180.

185.

190.

191375



195. ácidos carboxílicos, según reivindicación 2ª, caracterizándose porque se emplean catalizadores que se obtienen diseminando los silicatos y polisilicatos de cinc y de cadmio en una gel de sílice, precipitando por unas soluciones de ácido y de sales de cinc, unas soluciones de silicatos alcalinos, tomadas en exceso con relación a las primeras y trabajándose después los precipitados obtenidos como se ha indicado en la reivindicación 2ª.

200. 4ª.= Procedimiento de síntesis de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, según reivindicaciones anteriores, caracterizándose porque los catalizadores constituidos de silicatos y/o polisilicatos de cinc o de cadmio, se diseminan eventualmente en una gel de sílice.

205. 5ª.= Procedimiento de síntesis de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 de enero de 1950.

SOCIETE BELGE DE L'AZOTE ET DES PRODUITS
CHIMIQUES DU MARIN.

Per Poder de J. GOMEZ ACEBU

18375

183755



FIG. 1

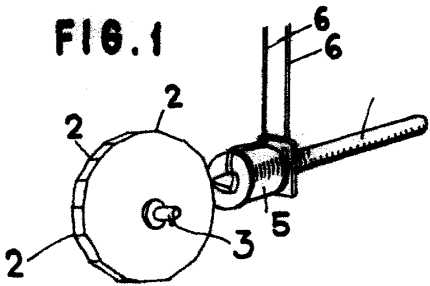


FIG. 2

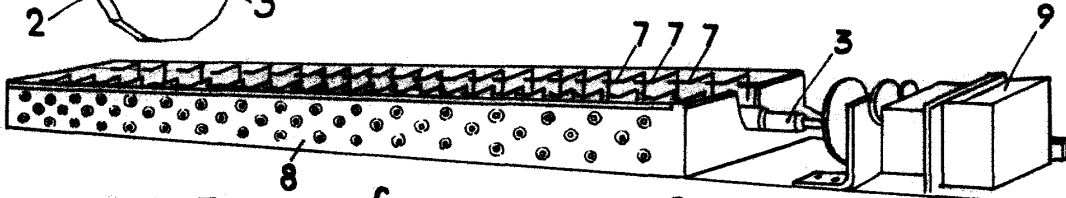


FIG. 3

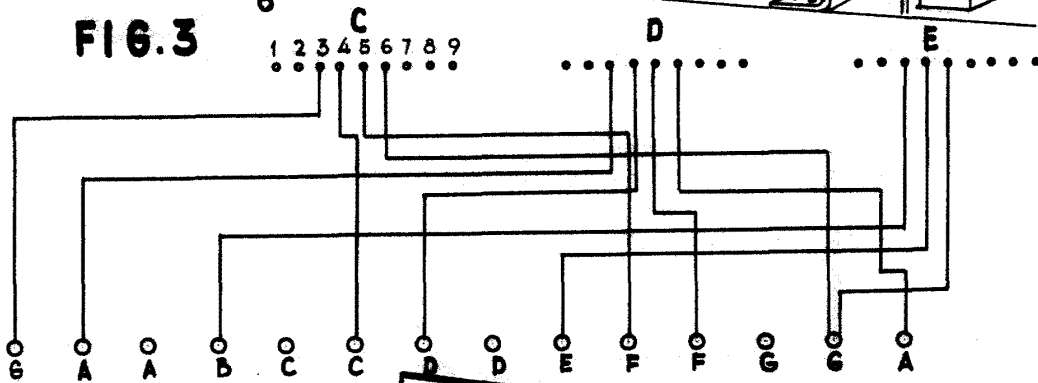
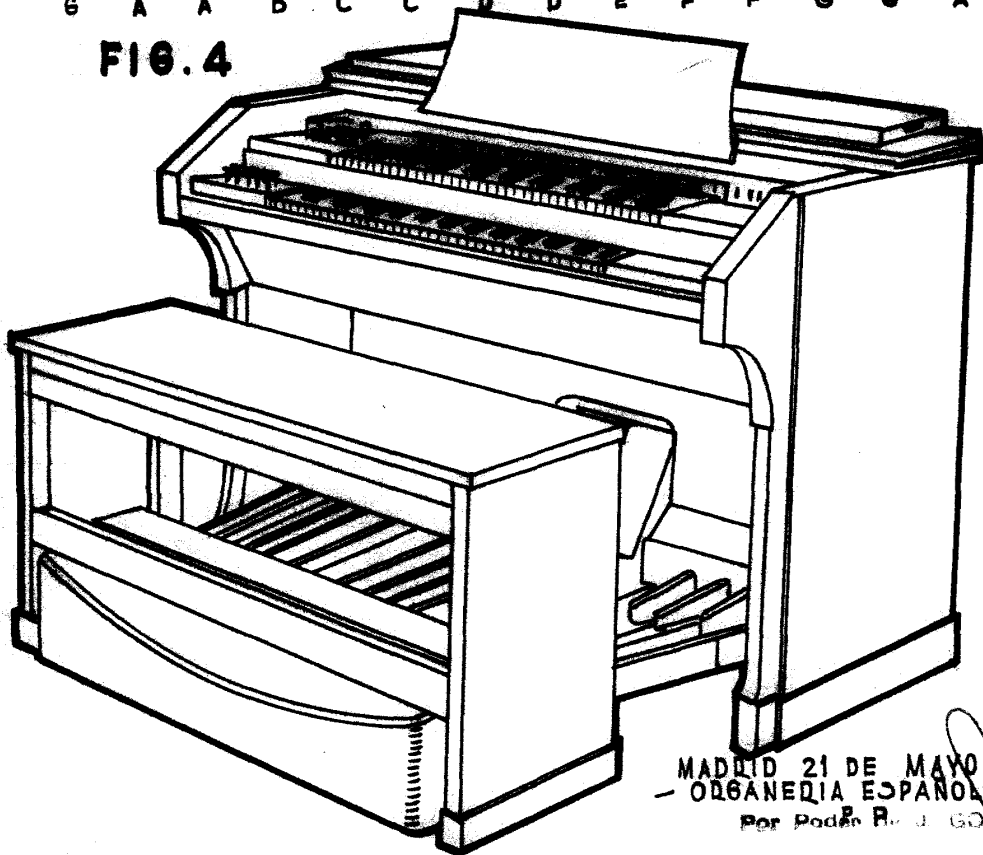


FIG. 4



MADRID 21 DE MAYO DE 1948
- ORGANERIA ESPAÑOLA. SA.
Por Pedro R. J. GOMEZ ACEBO

