

PATENTE DE INVENCION

208760

208760



MEMORIA DESCRIPTIVA

SOBRE:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACETATO VINILICO"

SOLICITANTES: SOCIETE BELGE DE L'AZOTE ET DES PRODUITS
CHIMIQUES DU MARLY S.A., entidad belga,
residente en: 4, Boulevard Piercot, LIEGE
(Bélgica).

Este invento se refiere a la obtención de acetato
vinílico, por reacción de acetileno y ácido acético.

Esta reacción se realiza muy corrientemente en
la fase de vapor, y se han propuesto varios catalizadores.

5. Al trabajar en la fase de vapor, es necesario usar tempe-
raturas relativamente altas, generalmente alrededor de
200°C. y, para obtener rendimientos elevados de acetato
vinílico, es preciso usar un exceso apreciable de aceti-
leno, lo cual implica el nuevo tratamiento del exceso. Se
10. han hecho distintas propuestas para realizar la reacción

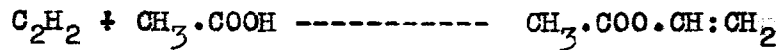


208760

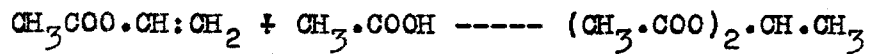
en fase líquida, con objeto de obtener una u otra de las ventajas del empleo de temperaturas algo menores, el logro de mayores grados de producción, y la evitación del nuevo tratamiento excesivo del acetileno. En general, el rendimiento de acetato vinílico obtenido (con relación al acetileno y al ácido acético que reaccionan) no es tan bueno en la fase líquida, como en los procedimientos aplicados en la fase de vapor. Esto se debe en gran parte al hecho de que cuando el acetileno gaseoso se hace pasar al interior de ácido acético líquido, éste se encuentra siempre presente en exceso y tiende a reaccionar ulteriormente con el acetato vinílico primeramente producido, dando por resultado la formación de diacetato de etilideno:

15.

En la fase líquida, como en los procedimientos aplicados en la fase de vapor. Esto se debe en gran parte al hecho de que cuando el acetileno gaseoso se hace pasar al interior de ácido acético líquido, éste se encuentra siempre presente en exceso y tiende a reaccionar ulteriormente con el acetato vinílico primeramente producido, dando por resultado la formación de diacetato de etilideno:



25.



Otra causa de pérdida de rendimiento en los procesos de fase líquida de la que el procedimiento en fase de vapor adolece en grado muy inferior, es la polimerización del acetato vinílico. En el procedimiento de fase líquida, el acetato vinílico permanece en contacto con el catalizador durante períodos mucho más prolongados, y los catalizadores de mayor eficiencia comprobada para la formación de acetato vinílico en la fase líquida, son también catalizadores activos para su polimerización.

30.

En el procedimiento de fase líquida, el acetato vinílico permanece en contacto con el catalizador durante períodos mucho más prolongados, y los catalizadores de mayor eficiencia comprobada para la formación de acetato vinílico en la fase líquida, son también catalizadores activos para su polimerización.

35.

En la Patente británica Nº 231.841 (Consortium Fur Electro Chemische Industrie) y en la Patente norteamericana Nº 1.638.713 (Canadian Electro Products Company) se propone eliminar los inconvenientes del trabajo en fase líquida haciendo pasar acetileno a través de ácido acético, con una rapidez mucho mayor de la necesaria para la absor-

40.



208760

ción, para que el acetileno que no ha reaccionado arrastre el acetato vinílico producido separándolo de las condiciones en las que podría verse sometido a ulterior reacción con el ácido acético, o a la polimerización. En las Patentes británicas num. 308.169 y 308.170 (Canadian Electro Products Company) se indica que, incluso en estas condiciones, el producto sería solamente diacetato de etilideno, si la temperatura de reacción hubiera de dejarse elevar por encima de 70°C.; para obtener un rendimiento apreciable de acetato vinílico, la temperatura ha de mantenerse inferior a 35°C. e incluso así, el rendimiento es solamente del 70% con respecto al ácido acético que entró en reacción (ver también Can. Chem. & Proc. Ind. 1944, 661 y 1945, 395).

Debe observarse que un procedimiento de esta índole no podría aplicarse convenientemente a presiones superatmosféricas, dado que la cantidad de acetileno que se precisaría someter nuevamente a tratamiento para eliminar el acetato vinílico a 35°C., resultaría excesiva.

Otros métodos de obviar los inconvenientes inherentes de la aplicación de la fase líquida, incluyen el empleo de temperaturas inferiores, o el uso de catalizadores menos activos. La mayor parte de los catalizadores propuestos son sales o complejos de mercurio, con los que hasta ahora se ha comprobado que eran necesarias las bajas temperaturas. Se ha propuesto también el empleo del acetato de cinc, practicando la reacción a 170°C., a una presión de 4 atmósferas aproximadamente.

Un objeto de este invento es proporcionar un procedimiento para la obtención de acetato vinílico de elevado rendimiento empleando condiciones más favorables para



208760

la rápida reacción del acetileno con el ácido acético, y que, además, impida la formación excesiva de diacetato de etilideno, o de polímeros de acetato vinílico.

75. Se ha comprobado que entre ciertos límites de temperaturas, es posible proceder de tal modo que las reacciones que consumen acetato vinílico no se verifiquen en grado apreciable, hasta después de transcurrido un período de inducción notable, cuya duración depende de la temperatura.

80. De este modo, trabajando durante un tiempo limitado, puede obtenerse una conversión apreciable de ácido acético en acetato vinílico, antes de que resulten excesivas las indeseables reacciones subsiguientes.

85. De acuerdo con este invento, un procedimiento para la obtención de acetato vinílico consiste en hacer reaccionar acetileno con ácido acético, en fase líquida, en presencia de un catalizador constituido por un compuesto de mercurio, prácticamente insoluble en ácido acético, a una temperatura comprendida entre 40°C. y 100°C., limitándose el tiempo de reacción a un valor no superior al

90. dado por la fórmula:

$$\log (t/2) = 0,031 (110-T)$$

en la que t es el tiempo de reacción máximo recomendado, en minutos, y T es la temperatura en grados centígrados.

95. Para obtener el rendimiento más elevado de acetato vinílico con respecto al ácido acético convertido, se prefiere operar durante un tiempo de reacción aproximadamente igual a la mitad del tiempo máximo para una temperatura dada. Los tiempos de reacción máximo y preferido para diferentes

100. temperaturas, figuran en la Tabla siguiente:

- 5 - 08760



105.

110.

Temperatura °C.	Tiempo máximo de reacción minutos.	Tiempo de reacción preferido minutos
40	240	120
50	120	60
60	60	30
70	30	15
80	15	8
90	8	4
100	4	2

Se han obtenido resultados especialmente buenos, operando a una temperatura comprendida entre 60°C. y 75°C.

115.

120.

125.

130.

Para la mejor aplicación del procedimiento a que este invento se refiere, el compuesto de mercurio ha de precipitarse in situ. Un modo de conseguir ésto consiste en disolver óxido mercúrico en ácido acético y en añadir a esta solución una disolución de trifluoruro de boro en ácido acético. Esto da lugar a la precipitación de un compuesto complejo de mercurio que contiene el radical acetato a la vez que boro y fluor. Un procedimiento distinto consiste en disolver óxido mercúrico en ácido acético, y en añadir a esta solución ácido sulfúrico corriente o fumante, o una solución de ácido sulfúrico en ácido acético. Esto precipita sulfato mercúrico, solamente muy poco soluble en ácido acético. Una variante del último método consiste en usar ácido sulfúrico fumante o de Nordhausen que previamente se ha tratado con acetileno. Se cree que la sal de mercurio en este caso precipitada es el disulfato ácido de disulfatoetilideno $(HO.SO_2)_2CH.CH(O.SO_2OH)_2$.

Constituye una característica esencial del proce-

12 MAY.



- dimiento a que este invento se refiere, el que la reacción ha de terminarse en cuanto ha transcurrido el tiempo de reacción deseado. Puede eliminarse por filtración una cierta cantidad de catalizador, pero quedará en proporción suficiente para dar lugar a la ulterior reacción. La evitación de esta reacción ulterior implica una operación de amortiguación, que puede llevarse a cabo por reducción de la temperatura, pero que se realiza, con preferencia, por adición de un reactivo apropiado.
- 135.
140. Los inhibidores apropiados de la reacción ulterior incluyen la piridina y el acetato sódico, empleándose este último, convenientemente, en forma de su solución en ácido acético. No es suficiente usar un compuesto que inhiba solamente la polimerización, el amoníaco por ejemplo, dado que ha de inhibirse también la producción de diacetato de etilideno.
- 145.
- El procedimiento a que este invento se refiere, puede aplicarse a la presión atmosférica o a una presión superior. Los tiempos de reacción máximo recomendado y preferido, para una temperatura dada, son independientes de la presión. Resulta especialmente ventajoso el aplicar el procedimiento que constituye el objeto de este invento, a una presión superatmosférica, ya que para condiciones dadas de tiempo de reacción y de temperatura, la conversión de ácido acético en acetato vinílico, crece con un aumento de presión. Se ha comprobado que no existe aumento apreciable en la formación de subproductos al aumentar la presión, a condición de mantener entre los límites especificados el tiempo de reacción.
- 150.
- 155.
160. El procedimiento a que este invento se refiere

20876,0



165. puede aplicarse por partidas, pero se obtienen resultados especialmente buenos aplicándolo de modo continuo. Dado que el acetato vinílico no se elimina en forma de vapor, es posible proceder de modo continuo, tanto bajo presión como a la presión atmosférica. La aplicación continua puede llevarse a cabo haciendo pasar ácido acético que contenga el catalizador en suspensión (o dos corrientes de ácido acético que contengan en solución los dos componentes que dan lugar al catalizador) al interior de una o más vasijas agitadas, o a través de una torre u otro reactor continuo adecuado, en el que se introduce también el acetileno. Después de un período de permanencia en el reactor, adecuado con la temperatura de operación, como antes se indicó, el líquido sale del reactor, se separa por filtración la mayor parte del catalizador, se añade el inhibidor, y el acetato vinílico se recupera del producto.
- 170.
- 175.

Este invento se aclara por los siguientes Ejemplos.

EJEMPLO 1 -

180. Se disolvieron 20 g. de óxido rojo de mercurio en un litro de ácido acético glacial. Se diluyeron con ácido acético hasta 1 litro 20 gramos de trifluoruro de boro al 40% en ácido acético, y se mezclaron con la solución de acetato mercurico, por cuyo medio se formó una suspensión del catalizador en ácido acético. Esta suspensión se agitó y se introdujo continuamente en un reactor conservado a una temperatura dada. Al mismo tiempo se introdujo acetileno en la parte inferior del reactor en cantidad de 50 l./hora, y los vapores calientes se hicieron pasar por un condensador de reflujo. Se utilizó un exceso de acetileno gaseoso para
- 185.
- 190.

208780



195. mantener agitado el líquido de reacción (podrían emplearse igualmente otros métodos de agitación, tal como la agitación mecánica, evitándose con ello el exceso de acetileno). Del reactor se extrajo líquido por medio de un sifón, con objeto de mantener en aquél el volumen invariablemente en 0,4 l. y el líquido saliente se trató inmediatamente con un 2% de su peso de acetato sódico anhidro, que se añadió en forma de una solución saturada en ácido acético.

200. Aplicado este procedimiento a 60°C. y dejando que el líquido permanezca en el reactor durante 30 minutos, se convirtió en acetato vinílico el 4% del ácido acético introducido formándose aquél en proporción prácticamente cuantitativa, y no apreciándose la presencia de diacetato de etilideno. El grado de producción fué de 40 g. por litro de volumen del reactor, por hora.

210. Trabajando a 70°C., con un tiempo de permanencia de 15 minutos, la conversión fué del 3%; el rendimiento de acetato vinílico con respecto al ácido acético convertido, de 99%, y el grado de producción, de 60 g. por litro, por hora. Operando a la misma temperatura, con un tiempo de permanencia de 30 minutos y un grado de producción de 90 g. por litro, por hora, la conversión de ácido acético fué de 16%, pero el rendimiento de acetato vinílico fué del 55%. Operando también a 70°C. con un tiempo de permanencia de 1 hora, la conversión fué apreciablemente mayor, pero el rendimiento de acetato vinílico, fué de alrededor de un 10% solamente.

220. Operando a 80°C. con un tiempo de permanencia de 1/4 de hora, la conversión de ácido acético fué del 15%, y el rendimiento, del 50% aproximadamente.



EJEMPLO 2 -

208760

Se disolvieron 4 g. de óxido rojo de mercurio en 100 ml. de ácido acético glacial y se diluyeron hasta 100 ml., con ácido acético, 2 ml. de trifluoruro de boro, al 40% en ácido acético, que se mezclaron con la solución primeramente citada, en un autoclave de acero inoxidable de un litro de capacidad, del cual se expulsó el aire por medio de nitrógeno, que, a su vez, fué expulsado por acetileno. A continuación se agitó el autoclave en un baño de agua caliente, conectándolo a un generador de acetileno comprimido, que conservó la presión en el interior de aquél a 20 atmósferas. Al final de la reacción se insuflaron en el autoclave 10 ml. de piridina.

Operando a 40°C. con un tiempo de permanencia de 2 horas, la conversión de ácido acético fué del 30%, y el rendimiento de acetato vinílico, fué del 100% aproximadamente. Operando a 40-45°C. durante 6 horas, la conversión de ácido acético fué de 64%, y el rendimiento de acetato vinílico, en este caso, fué del 40%.

La importancia de una amortiguación rápida se comprobó en experimentos a 50°C., en los que el autoclave se dejó enfriar durante un período de 1 hora aproximadamente, y luego se abrió para la adición de inhibidor. Con un tiempo de reacción de 1 hora, la conversión fué del 30%, y el rendimiento del 70%, aunque no pudieron aislarse cantidades apreciables de diacetato de etilideno; la pérdida de rendimiento fué debida a algo de polimerización del acetato vinílico, subsiguiente a la terminación de la reacción y anterior a la adición del inhibidor.

EJEMPLO 3 - Se cargó un autoclave como en el Ejemplo 2,

208760

12 MAR



255. pero con una cantidad triple de ácido acético (600 ml.) y la reacción con acetileno se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo 2. Operando a 70°C. y con un tiempo de permanencia de 15 minutos, la conversión de ácido acético fué del 10%, y el rendimiento de acetato vinílico fué prácticamente del 100% con respecto al ácido acético convertido. El rendimiento espacio-tiempo acusó un exceso de 330 g. por litro, por hora.

260. Operando del mismo modo a 80°C. durante 15 minutos, el rendimiento de acetato vinílico con respecto al ácido acético convertido fué del 85% y, nuevamente, el rendimiento espacio-tiempo próximo a los 300 g. por litro, por hora.

- N O T A -

265. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que los procedimientos anteriormente indicados son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Patente presentada en Inglaterra con fecha 15 de Abril de 1952, número 9.447, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España:

275. "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACETATO VINILICO"; caracterizándose por lo siguiente:

280. 1º - Procedimiento para la obtención de acetato vinílico, caracterizado porque comprende poner en reacción acetileno con ácido acético, en la fase líquida, en presencia de un catalizador constituido por un compuesto de mer-

208760

12 MA



curio prácticamente insoluble en ácido acético, a una temperatura comprendida entre 40°C. y 100°C. limitándose el tiempo de reacción a un valor no superior al dado por la fórmula

285.
$$\log (t/2) = 0,031 (110-T)$$

en la que t es el tiempo de reacción máximo recomendado, en minutos, y T es la temperatura en grados centígrados.

290. 2º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado porque el tiempo de reacción es aproximadamente igual a la mitad del valor del tiempo de reacción máximo recomendado, para una temperatura dada.

3º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el compuesto de mercurio se precipita in situ.

295. 4º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto de mercurio se precipita disolviendo óxido mercúrico en el ácido acético y añadiendo a la disolución una solución de trifluoruro de boro en ácido acético.

300. 5º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto de mercurio se precipita disolviendo óxido mercúrico en el ácido acético y añadiendo a esta disolución ácido sulfúrico, o ácido sulfúrico fumante o de Nordhausen, o una solución de ácido sulfúrico en ácido acético o ácido sulfúrico fumante que se haya tratado previamente con acetileno.

305. 6º - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se termina después de transcurrir el tiempo de reacción, por la adición de un inhibidor.

310.

20876



7º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 6, caracterizado porque el inhibidor es la piridina o el acetato sódico.

315. 8º - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el procedimiento se aplica a presión superior a la atmosférica.

320. 9º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8, caracterizado porque la presión manométrica es de 10 a 25 atmósferas.

10º - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el procedimiento se aplica de modo continuo.

325. 11º - Procedimiento para la obtención de acetato vinílico; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria, que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 14 ABR. 1953

SOCIETE BELGE DE L'AZOTE ET DES
PRODUITS CHIMIQUES DU MARLY, S.A.

R.P. de J. COMEZ ACEBO y MOUET