

29 0291

PATENTE DE INVENCION

Ref: I.C.I. Case No. H.16244.



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de monoesteres insaturados".

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a la preparación de ésteres.

En una Memoria completa presentada en combinación con las Solicitudes de Patente Nº. 33,285/60 y 10,688/61,

5. se describe y reivindica un procedimiento para la obten-



- ción de esteres insaturados de ácidos carboxílicos, que comprende el poner en contacto etileno con una sal de paldio en un ácido carboxílico, bien en condiciones prácticamente anhidras o bien en presencia de una pequeñísima cantidad de agua, y en presencia de un carboxilato que se ionice en las condiciones de reacción, y el separar los productos de reacción de la mezcla de ésta. El procedimiento, con preferencia, se realiza en presencia de un sistema redox, especialmente un compuesto de cobre o hierro, y de un haluro de metal alcalino, con preferencia cloruro de litio. Constituye otra característica preferida el que el sistema redox se regenera con oxígeno molecular. Este procedimiento puede utilizarse para la obtención de acetato de vinilo, usando ácido acético como ácido carboxílico, y un acetato de metal alcalino, por ejemplo acetato de litio, como carboxilato.
- 5.
- 10.
- 15.

- Otra Memoria completa presentada en combinación con las Solicitudes citadas de Patente británica y con las Solicitudes 31,223/61 y 31,224/61, describe y reivindica un procedimiento análogo que abarca además el empleo de alfa-olefinas superiores, que contengan la estructura $-CH=CH_2$ en lugar de etileno. Constituyen alfa-olefinas superiores adecuadas, por ejemplo, el propileno y el n-octeno-1, que pueden convertirse en productos que contengan cantidades apreciables de esteres primarios.
- 20.
- 25.

- Se ha comprobado que este procedimiento puede aplicarse en presencia de uno o más compuestos de metales alcalino-terreos presentes en forma de un carboxilato que se ionice en las condiciones de reacción y/o un
- 30.



haluro no siendo fluoruro.

Así, de acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento para la obtención de monoésteres insaturados, que comprende la etapa de poner en contacto una olefina con una sal de paladio, un carboxilato que se ionice en las condiciones de reacción, un haluro metálico no siendo fluoruro, y un sistema redox en un ácido carboxílico; el sistema redox se regenera por medio de oxígeno molecular y la reacción se caracteriza porque parte por lo menos del carboxilato y/o el haluro es una sal de un metal alcalino-terreo.

Las sales de metales alcalino-terreos que se ha comprobado son convenientes, comprenden el cloruro magnésico, el acetato magnésico, el cloruro cálcico, el acetato cálcico, el cloruro de estroncio, el acetato de estroncio, el cloruro de bario y el acetato de bario, y mezclas de dos o más de estos cuerpos.

La regeneración del sistema redox por medio de oxígeno, puede llevarse a cabo en la zona de producción del éster, introduciendo un gas que contenga oxígeno molecular, en la zona citada. Por ejemplo, cuando el etileno es la olefina utilizada, puede introducirse en dicha zona en mezcla con oxígeno molecular. Como variante, como se describe más adelante, el sistema redox en forma reducida, puede retirarse de la zona de producción del éster, y regenerarse en una zona separada.

Las olefinas que pueden utilizarse en este procedimiento son etileno, propileno y butenos, especialmente n-buteno-1 y n-buteno-2. Pueden usarse olefinas alifáticas superiores, por ejemplo las que contienen de

24 102
290291



5 a 12 átomos de carbono o más, tales como n-octeno-1 y olefinas aril-sustituidas, tales como estireno, a la vez que constituyen materiales de partida adecuados, compuestos que contengan oxígeno y además dobles enlaces olefínicos, por ejemplo ácidos y esterés insaturados. Por el procedimiento de este invento, el etileno y el propileno pueden convertirse en productos que contengan acetato de vinilo y acetato de alilo.

El procedimiento de este invento puede aplicarse a cualquier temperatura elevada conveniente, siendo adecuadas las comprendidas entre 60 y 160°C, y resultando preferibles las próximas a 100°C. La reacción puede llevarse a cabo a la presión atmosférica o a presiones elevadas. En especial, es ventajoso el empleo de presiones parciales para la olefina, superiores a la atmosférica, especialmente cuando la olefina contiene como máximo 4 átomos de carbono. Pueden usarse presiones parciales para la olefina, de hasta 50 atmósferas o más.

Especialmente trabajando con presiones totales del orden de la atmosférica, y, también, en menor grado, a presiones parciales elevadas de la olefina, es conveniente que la mezcla de reacción contenga la menor agua posible, sin tener que acudir a métodos anti-económicos o complicados y, en especial, es conveniente utilizar reactivos prácticamente anhidros. Además, se adoptan medidas, durante el desarrollo de la reacción, para la eliminación del agua formada. La retirada del agua se facilita por el empleo de una gran proporción de gas, o sea un ritmo de circulación de gas de 50 litros como mínimo por hora, por litro de mezcla de reac-

24
29 0291



- ción, ya que en estas condiciones el gas tiende a separar el agua por arrastre; llevando a cabo la reacción utilizando la mezcla de la misma en forma de película; separando agua por medios físicos, tales como la destilación;
5. introduciendo en el sistema de reacción un compuesto que retire agua por reacción con ella, por ejemplo anhídrido acético; o haciendo circular la mezcla de reacción a través de dos zonas, en la primera de las cuales la olefina se pone en contacto con la mezcla de reacción y de la que
10. se separa el éster producto, y en la segunda de ellas se pone en contacto el oxígeno con la mezcla de reacción prácticamente exenta de éster producto, para -re-oxidar el sistema redox, separándose agua de la mezcla de reacción en la segunda zona.
15. La sal de paladio preferida para usarse en el procedimiento de este invento, es el cloruro paladioso, pero son adecuadas otras sales de paladio tales como el bromuro de paladio y el acetato de paladio. Sin embargo, los fluoruros de paladio no son adecuados para el uso. Es
20. también posible utilizar inicialmente paladio metálico que se convierte en una sal de paladio al avanzar la reacción. El procedimiento de este invento, se aplica en presencia de un haluro metálico que puede ser haluro de un metal alcalino-terreo, como previamente se ha indicado, o total o
25. parcialmente un haluro de metal alcalino, tal como cloruro de litio.
- Pueden utilizarse en este procedimiento, una gran variedad de ácidos carboxílicos y carboxilatos. Por ejemplo, es posible utilizar ácidos monocarboxílicos alifáticos, inferiores, tales como ácido acético y ácido propión-
- 30.



- nico, o ácidos superiores tales como ácido n-hexanoico. Pueden usarse los ácidos alifáticos bicarboxílicos, tales como el ácido adipico. Son adecuados además, los ácidos mono-carboxílicos aromáticos tales como el ácido benzoico y ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como el ácido tereftálico. Mediante el empleo de un ácido dicarboxílico, pueden formarse esteres ácidos y ésteres en los que se han esterificado los dos grupos carbonilo. Los carboxilatos que se ionizan en las condiciones de reacción y que se derivan de un ácido de uno de los tipos antes citados, son adecuados para usarse en este invento. Dichos carboxilatos pueden hallarse presentes en forma de sal de metal alcalino-terreo, o total o parcialmente, en forma de sal de metal alcalino, por ejemplo un carboxilato de litio, tal como el acetato lítico.
- 5.
 - 10.
 - 15.

- Este procedimiento puede realizarse en presencia de 5 a 95 % de un disolvente, sobre la base del peso total de mezcla de reacción. Por la denominación "disolvente" tal como se usa en esta Memoria, se indica urea; una amida o una amida substituida de un ácido carboxílico alifático, tal como acetamida, metilacetamida, y metilacetamida, dimetilformamida, o de un ácido carboxílico aromático o de un ácido sulfónico aromático, tal como la benzamida o la bencenosulfamida, o derivados de estas en las que uno o más grupos alkilo, arilo, alcarilo o aralkilo se halla presente en forma de substituyente en el átomo de nitrógeno o en el núcleo aromático, tal como N,N-dimetilbenzamida o N,N-dimetil-p-tolueno sulfamida, o derivados de un ácido carboxílico
- 20.
 - 25.
 - 30.



5. aromático o de un ácido sulfónico aromático que contenga uno o más grupos alcoxi o ciano en el núcleo orgánico; nitrilos tales como acetonitrilo o benzonitrilo; sulfóxidos dialkílicos, especialmente sulfóxidos dimetílicos, sulfonas, tales como sulfolano y ésteres correspondientes al éster que se prepara (por ejemplo cuando se obtiene acetato de vinilo, un éster acetato tal como acetato de bencilo, es de empleo posible).

10. En el procedimiento de este invento, pueden utilizarse sistemas redox orgánicos o inorgánicos. Los sistemas redox orgánicos adecuados, comprenden para-benzoquinona, duroquinona y 2-etilantraquinona. Las sales cúpricas, tales como el cloruro cúprico y el acetato cúprico, son materiales inorgánicos especialmente adecuados, pero pueden usarse también sales férricas. Es posible utilizar dos o más de estos sistemas redox, conjuntamente.

15. El oxígeno puede introducirse en la mezcla de reacción en forma de una corriente, del gas prácticamente puro, o como aire o como una mezcla de oxígeno con un gas inerte tal como el nitrógeno o, si la olefina es suficientemente volátil, en forma de una mezcla oxígeno-olefina o aire-olefina.

20. Los ésteres obtenidos por el procedimiento de este invento, tienen numerosos usos. Los ésteres de vinilo tal como el acetato vinílico, por ejemplo, son adecuados en la producción de polímeros que, a su vez, pueden usarse para la preparación de pinturas.

EJEMPLO 1 - Se preparó una solución como sigue

30: Cloruro paladioso 1,07 gramos

290291



cloruro de litio	2.1	gramos
acetato de bario	51.1	gramos
acetato cúprico	18.1	gramos
ácido acético	200	ml.

5. La temperatura de la solución se elevó a 105°C y se hizo circular a través de dicha solución una mezcla de gases que contenía, en volumen, 33 % de oxígeno y 67 % de etileno, a una velocidad de 40 litros por hora. La tubería de salida de gas desde el reactor, contenía
10. en sucesión, para la recuperación de los productos, un condensador de agua, dos "separadores" en frío y dos barbotadores que contenían cloruro de hidroxilamina acuoso. Una vez absorbidos el etileno y el oxígeno se admitió una mezcla de oxígeno nuevo etileno, de una
15. composición como antes se ha indicado, en el sistema de circulación de gas, desde un aspirador graduado que permitía determinar la cantidad de etileno.

- La reacción se interrumpió después de 15 horas 30 minutos. El material condensado por el condensador
20. de agua, los contenidos de los separadores en frío y el líquido del reactor, se analizaron para el acetato de vinilo, el acetaldeído y el diacetato de etilideno. Los contenidos de los barbotadores se titularon con solución normal de hidróxido sódico, para determinar
25. la cantidad de acetaldeído absorbida.

- La cantidad total de etilano absorbida fué de 0,259 mol. Los rendimientos de los productos obtenidos, sobre la base de la cantidad de etileno absorbida, figuran en la tabla siguiente:

30. acetato de vinilo 39.0 %

29 029²



acetaldehído 17.8 %

diacetato de etilideno 0.8 %

EJEMPLO 2 - Se preparó en 200 ml de ácido acético una solución como sigue:

5. cloruro paladioso 0.02 molar
cloruro de bario 0.04 molar
acetato de bario 0.5 molar
acetato cúprico 0.15 molar

10. La reacción se realizó como en el Ejemplo 1, excepto que la mezcla gaseosa oxígeno-etileno, contenía en volumen, 60 % de oxígeno y 40 % de etileno.

En el producto obtenido no se descubrió diacetato de etilideno. Contenía el 58 % molar de acetato de vinilo y el 42 % molar de acetaldehído.

15. EJEMPLO 3 - Se preparó el ácido acético la solución siguiente:

- cloruro paladioso 0.001 molar
cloruro de magnesio 0.05 molar
acetato de magnesio 1.0 molar
20. acetato cúprico 0.15 molar

Esta solución se elevó a una temperatura de 120°C y a una presión de 17,5 kg/cm² manométrica. Se hizo pasar a través del líquido de reacción una mezcla gaseosa que contenía etileno y el 7 % en volumen de oxígeno, a un ritmo de 1,000 litro/hora por litro de mezcla de reacción; este consumo de gas se midió a la presión atmosférica.

25. Después de trabajar durante 40 horas, se observó que el contenido de agua de la mezcla de reacción, era del 6 % en peso. El término medio de producción de ace-

30.

290291



tato de vinilo era de 1,03 mol por litro de mezcla de reacción por hora, mientras que el acetaldehído se obtenía a razón de 0,47 mol por litro de mezcla de reacción por hora.

5.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

10.

También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha 31 de julio de 1.962 nº 29443/62, 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 2P años en España

15.

sobre "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE MONOESTERES INSATURADOS", caracterizándose por lo siguiente:

20.

1º. "Procedimiento de obtención de monoesteres insaturados", caracterizado por comprender la etapa de poner en contacto una olefina con una sal de paladio, un carboxilato que se ionice en las condiciones de reacción, un haluro metálico distinto del fluoruro, y un sistema redox, en un ácido carboxílico; el sistema redox se regenera por medio de oxígeno molecular; la reacción se caracteriza porque parte por lo menos del carbóxilato y/o del haluro es la sal de un metal alcalino-terreo.

25.

30.

2º. Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque la sal de metal alcalino-terreo es clo-

24 36



290291

ruro de magnesio, acetato de magnesio, cloruro de calcio, acetato de calcio, cloruro de estroncio, acetato de estroncio, cloruro de bario y acetato de bario, o mezclas de dos o más de estos cuerpos.

5. 3ª. Procedimiento según reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la olefina es etileno, propileno, o un buteno, particularmente n-buteno-1 o n-buteno-2.
4ª. Procedimiento según reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la olefina es una olefina alifática
10. que contiene de 5 a 12 átomos de carbono, especialmente n-octeno-1, o una olefina aril-substituida, especialmente estireno.
5ª. Procedimiento según reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la olefina es un ácido o éster insaturado.
15. 6ª. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la reacción se aplica a una temperatura del orden de 60 a 160°C, con preferencia próxima a 100°C.
20. 7ª. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado porque la reacción se realiza a una presión parcial de la olefina superior a la atmosférica y, como máximo de 50 atmósferas.
8ª. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la regeneración
25. del sistema redox, por medio de oxígeno, se realiza en la zona de producción del éster, introduciendo en ella un gas que contenga oxígeno molecular.
30. 9ª. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el contenido

24 JUN 1954
290291



de agua de la mezcla de reacción se limita utilizando reactivos prácticamente anhidros y/o retirando agua continuamente durante el desarrollo de la reacción.

5. 10a. Procedimiento, según reivindicación 9, caracterizado por facilitarse la retirada del agua, utilizando un caudal de gas de, como mínimo, 50 litros por hora, por litro de mezcla de reacción.

10. 11a. Procedimiento, según reivindicación 9, caracterizado porque la eliminación del agua se facilita llevando a cabo la reacción utilizando la mezcla de reacción en forma de película.

12a. Procedimiento, según reivindicación 9 caracterizado porque el agua se retira de la zona de reacción por destilación.

15. 13a. Procedimiento, según reivindicación 9, caracterizado porque el agua se retira de la zona de reacción introduciendo en ésta un compuesto que reaccione con el agua, especialmente anhidro acético.

20. 14a. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y 9 a 13 caracterizado porque el procedimiento se aplica haciendo circular la mezcla de reacción a través de dos zonas, en la primera de las cuales la olefina se pone en contacto con la mezcla de reacción, y de la que se separa éster producto, y en la segunda de ellas se pone en contacto oxígeno con la mezcla de reacción prácticamente libre de éster producto, para re-oxidar el sistema redox, separándose agua de la mezcla de reacción, en la segunda zona.

30. 15a. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 caracterizado porque la sal paladio es cloruro pladioso, bromuro pladioso o acetato pladioso.

24
29 0291



- 16^a. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque parte por lo menos del haluro metálico es un haluro de metal alcalino, especialmente cloruro de litio.
5. 17^a. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque el ácido carboxílico es un ácido alifático o aromático mono- e dicarboxílico, y el carboxilato que se ioniza en las condiciones de reacción es una sal de metal alcalino y/o alcalino-térreo, de uno de los ácidos citados.
10. 18^a. Procedimiento, según reivindicación 17, caracterizado porque el ácido es ácido acético, ácido propionico, ácido n-hexanoico, ácido adípico, ácido benzoico o ácido tereftálico.
15. 19^a. Procedimiento, según reivindicación 17 o 18 caracterizado porque parte por lo menos del carboxilato es una sal de litio.
20. 20^a. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado, porque el procedimiento se aplica en presencia de 5 a 95 %, sobre la base del peso de la mezcla de reacción, de un disolvente tal como antes se ha definido.
25. 21^a. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones, 1 a 20, caracterizado, porque la reacción se desarrolla en presencia de una sal cúprica, una sal férrica, para-benzoquinona, duroquinona o 2-etilantraquinona, o dos o más de estos compuestos acoplados.
30. 22^a. Procedimiento, según reivindicación 21, caracterizado porque la sal cúprica es cloruro cúprico y/o acetato cúprico.



29 0291

23^a. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones, 1 a 22, caracterizado por introducirse oxígeno en la mezcla de reacción, en forma de una corriente del gas prácticamente puro, o en forma de aire, o en forma de una mezcla de oxígeno con un gas inerte, especialmente nitrógeno.

24^a. Procedimiento de obtención de monoesteres insaturados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

10. Esta memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24. III. 1933

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

GOMEZ ACEBO Y MOYER