

305770-7N



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case Nº 17129

30 5770

Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE ACETATO DE VINILO".

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

Este invento se refiere a la producción de acetato de vinilo.

El procedimiento de acuerdo con este invento, para la producción de acetato de vinilo, comprende la etapa de colocar una mezcla gaseosa que

5.



305770

- contenga de 2 a 10% -especialmente de 3 a 10%- en volumen de oxígeno y, por lo menos el doble de etileno, en contacto con un líquido que contenga cloruro paladioso en una concentración molar de
5. 0,00001 a 0,005, una sal cúprica, un cloruro de metal alcalino en una concentración molar de 0,03 a 0,15 y un acetato de metal alcalino en ácido acético, siendo la presión parcial del etileno igual por lo menos a la atmosférica, y siendo el contenido de
10. agua del líquido, como máximo del 20% en peso, y de llevar a cabo la reacción a una temperatura del orden de 100° a 130°C.

- Los acetatos adecuados son el acetato de litio, que con preferencia se utiliza en una concentración molar de 1 a 3, y el acetato sódico, que
15. preferentemente se emplea en una concentración molar de 0,05 a 0,5. La concentración del cloruro de metal alcalino es, con preferencia, del orden de 0,08 a 0,12 molar, siendo los preferidos, los cloruros de
20. sodio y de litio. La sal cúprica funciona como sistema redox y se halla adecuadamente presente en una concentración molar de 0,1 a 0,5, con preferencia próxima a 0,2. La sal cúprica preferida es el acetato cúprico. La temperatura es, con preferencia, del
25. orden de 110 a 130°C. y, más preferentemente aún, alrededor de 120°C. La presión total de trabajo, con preferencia es de 21 a 35 kg/cm² y preferiblemente es de alrededor de 28 kg/cm². La operación se realiza con preferencia utilizando un ritmo total, para
30. el gas, medido a la temperatura y presión atmosférica.

30 5770



- cas, del orden de 500 a 1600 litros/litro de líquido de reacción por hora, y el contenido de oxígeno del gas de escape después de la separación de los compuestos orgánicos, es, con preferencia del 5% en volúmen. Como ya se ha dicho, el contenido de agua del líquido de reacción es, como máximo, del 20% en peso, y con preferencia está comprendido entre 5 y 12% en peso.
5. La reacción se aplica adecuadamente en un depósito revestido con titanio. Los productos, a saber, acetato de vinilo, acetaldehído, agua y sub-productos volátiles, junto con algo de ácido acético, se arrastran preferentemente en la corriente gaseosa, que luego se somete a condensación parcial para separar aquéllos. La corriente de gas, después de eliminar una purga adecuada, y de la introducción de oxígeno nuevo, puede retornarse al recipiente de reacción.
10. Se obtiene una gran variedad de sub-productos que comprenden dióxido de carbono, cloruros alifáticos, tales como cloruro de metilo y de etilo, y esterres distintos del acetato de vinilo, tales como acetato de metilo, acetato de etilo, diacetato de etilideno, diacetoxietano y acetato de cloroetilo.
15. La presencia, en estos sub-productos, de compuestos de cloro, significa que se pierde algo de ión cloruro en la solución y es preciso reemplazarlo. Para ello, puede introducirse nuevo cloruro de metal alcalino continuamente o a intervalos, en la mezcla de reacción.
20. Al proceder de este modo, en la mezcla de
- 25.
- 30.

30 5770 7 NOV 1952



reacción aparece una acumulación de compuestos de metal alcalino. Para evitarlo, parte de dicha mezcla puede separarse continuamente o a intervalos y se realizan adiciones adecuadas a la mezcla de reacción para mantener la concentración de otros componentes, por ejemplo: cloruro paladioso, entre los límites preferidos. Como variante, la pérdida de ión cloruro puede compensarse por la introducción continua o intermitente, de cloruro de hidrógeno.

5. El acetato de vinilo producido, de acuerdo con este invento, puede emplearse en la producción de polímeros y como intermedio en la síntesis de varios compuestos orgánicos.

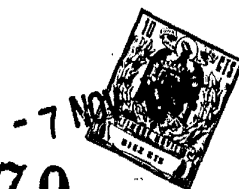
EJEMPLO 1.

15. En 1 litro de ácido acético glacial se preparó una solución catalizadora de la siguiente composición molar:

	cloruro paladioso	0,0006 molar
	acetato cúprico	0,20 molar
20.	acetato de litio	2.0 molar
	cloruro de litio	0,08 molar

Esta solución se colocó en un reactor vertical de 75 cm. de altura y 5 cm. de diámetro. Se hizo pasar una mezcla gaseosa que contenía, en volumen, 95,6% de etileno y 4,4% de oxígeno, a una presión de 18 atmósferas, a través de la solución catalizadora mantenida a una temperatura de 120°C. siendo de 1600 litros/hora el ritmo del gas medido a las condiciones ambientales. La concentración de cloruro de la solución se conservó a 0,08 molar por la adición de 0,024 mol

30 5770



de cloruro de litio por hora, y, cada hora, se separó 1/40 del catalizador de la vasija de reacción y se substituyó por solución nueva.

5. Además, parte del líquido se retiró continuamente, su presión disminuyó a la atmosférica, y se liberaron productos que contenían acetato de vinilo y acetaldehído, facilitándose esto por el paso a través del líquido, de gas efluente inerte. Esta mezcla gaseosa se hizo pasar a través de condensadores mantenidos a una temperatura de -20°C . en los que se condensaron el acetato de vinilo y el acetaldehído. En condiciones fijas de funcionamiento, los ritmos de producción de estos productos fueron 1,19 moles por hora y 0,38 mol por hora, respectivamente.

15. EJEMPLO 2.

En 1 litro de ácido acético glacial se preparó una solución catalizadora de la siguiente composición molar:

	cloruro paladioso	0,0003 molar
20.	acetato cúprico	0,22 molar
	acetato de litio	2.0 molar
	cloruro de litio	0.10 molar

- La reacción se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo 1, con las diferencias de que la mezcla gaseosa contenía en volumen 7,6% de oxígeno y 92,4% de etileno, y medido a la temperatura ambiente, el ritmo del gas era de 1000 litros/hora. La cantidad de cloruro de litio introducido por hora, era de 0,016 mol.

30. Los productos de reacción se separaron



305770

como antes se ha descrito. En condiciones fijas de funcionamiento, los ritmos de producción de acetato de vinilo y de acetaldehído, fueron 0,97 mol/hora y 0,63 mol/hora respectivamente.

5.

EJEMPLO 3.

La solución catalizadora era 1 litro de ácido acético glacial que contenía las sales siguientes a las concentraciones molares indicadas, que se conservaron durante la reacción, por adición de sales nuevas a fin de compensar las pequeñas pérdidas experimentadas:

10.

cloruro paladioso	0.0015 molar
acetato cúprico	0.18 molar
acetato de litio	1.88 molar
15. cloruro de litio	0.12 molar

A través de esta solución se hizo pasar una mezcla de gas que contenía 95,1% de etileno y 4,9% de oxígeno, a un ritmo (determinado a la temperatura y presión normales) de 1500 litros de gas por hora. La solución catalizadora se conservó a una temperatura de 120°C. y a una presión de 29,75 kg/cm². Las pérdidas de clorurose compensaron añadiendo una solución de cloruro de hidrógeno en ácido acético, a razón de 0,035 moles/hora. En condiciones fijas de funcionamiento, el contenido de agua de la mezcla de reacción era de 7,5% en peso.

20.

25.

30.

El ritmo continuo de formación de producto ascendió a 1,23 moles/hora de acetato de vinilo, y a 0,7 mol/hora de acetaldehído, junto con pequeñas cantidades de dióxido de carbono y otros sub-productos.



- N O T A - 3057707

- 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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra, con fecha 7 de Noviembre de 1963, bajo el N^o 44016/63, acogiéndose por tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE ACETATO DE VINILO"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1^a.- Procedimiento de obtención de acetato de vinilo, caracterizado porque comprende la etapa de colocar una mezcla de gas que contenga de 2 a 10% en volumen de oxígeno y por lo menos el doble de etileno, en contacto con un líquido que contenga cloruro paladioso en una concentración molar de 0,00001 a 0,005, una sal cúprica, un cloruro de metal alcalino en una concentración molar de 0,03 a 0,15 y un acetato de metal alcalino en ácido acético, siendo la presión parcial del etileno igual por lo menos a la atmosférica; el contenido de agua del líquido es, como máximo del 20% en peso, y la reacción se lleva a cabo a una temperatura del orden de 100^o a 130^oC.

- 2^a.- Procedimiento, según reivindicación



1, caracterizado porque la mezcla gaseosa contiene, por lo menos el 3% en volumen de oxígeno.

5. 3ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado porque la sal cúprica es acetato cúprico.

4ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración molar de la sal cúprica en el líquido de reacción es de 0,1 a 0,5.

10. 5ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración molar del cloruro de metal alcalino es de 0,08 a 0,12.

15. 6ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el cloruro de metal alcalino es cloruro de sodio o cloruro de litio.

20. 7ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el acetato de metal alcalino es acetato de litio.

8ª.- Procedimiento, según reivindicación 7ª, caracterizado porque la concentración molar del acetato de litio es de 1 a 3.

25. 9ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque el acetato de metal alcalino es acetato sódico.

30. 10ª.- Procedimiento, según reivindicación 9ª, caracterizado porque la concentración molar del acetato sódico es de 0,05 a 0,5.



- 11^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el contenido de agua del líquido de reacción, es de 5 a 12% en peso.
5. 12^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por aplicarse a una temperatura de 110 a 130°C.
- 13^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión de trabajo es de 21 a 35 kg/cm².
10. 14^a.- Procedimiento, según reivindicación 13^a, caracterizado porque la presión de trabajo es de unos 28 kg/cm².
15. 15^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ritmo de circulación del gas es de 500 a 1600 litros, medido a la temperatura y presión atmosférica, por litro de líquido de reacción, por hora.
20. 16^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el contenido de oxígeno del gas de escape, después de separar los compuestos orgánicos, es del 5% en volumen aproximadamente.
25. 17^a.-Procedimiento de obtención de acetato de vinilo; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



30 5770

Esta Memoria consta de diez hojas,
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 7 NOV. 1964

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.,

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO