

16



PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 7158-Sp.

306088

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"Procedimiento para la producción de acetatos orgánicos".

=====

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

=====

5. Los dos caminos más importantes para la producción de acetato vinílico parten de acetileno o etileno. El acetileno puede transformarse por adición de ácido acético en presencia de catalizadores en el acetato vinílico. Del etileno puede llevarse

306088

- 2 -



5. al acetaldehído según procedimientos conocidos y el acetaldehído puede transformarse en el diacetato de etilideno por adición de anhídrido de ácido acético. El diacetato de etilideno puede desdoblarse entonces en acetato vinílico y ácido acético. El camino que parte del acetileno es bastante caro en consideración de los costos relativamente elevados de esta materia prima. El camino a partir del etileno por vía del acetaldehído tiene la desventaja de un modo operativo de varias etapas. Por ello, existía el deseo de llegar del etileno - una materia prima relativamente económica - al acetato vinílico en una forma más sencilla que aquélla hasta ahora visible.

10. Ahora bien, se ha encontrado que se obtienen acetatos orgánicos en forma sencilla de tal manera que monoclefinas o benzoles alquílicos y oxígeno se hacen reaccionar con ácido acético a una temperatura elevada en presencia de catalizadores de metales preciosos.

15. El procedimiento según la invención puede describirse, tomándose como ejemplo el etileno, por la siguiente ecuación de reacción

$$2 \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{O}_2 + 2 \text{CH}_3\text{COOH} \longrightarrow 2 \text{CH}_2=\text{CH}-\text{OOCCH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$$

20. formándose en esta reacción el acetaldehído como producto secundario.

25. Tratándose de olefinas que contienen por lo menos tres átomos de carbono, la adición del ácido acético sorprendentemente no procede a los átomos de carbono que están ligados por una ligadura doble, sino el átomo de carbono que se encuentre en la posición

30.

306088

- 3 -



- con relación a la ligadura doble. Así reaccionan, por ejemplo, el propileno formando acetato alílico y el isobutileno formando acetato metalílico. La reacción procede también si la ligadura doble forma parte de un núcleo de un compuesto aromático. Así, por ejemplo, de toluol se obtiene el acetato bencílico. Las reacciones descritas son aquellas que se desarrollan bien predominantemente. A cierto grado se desarrollan reacciones secundarias, por ejemplo, en la aplicación de propileno la formación de acetona en la aplicación de 1-buteno la formación de butanol terciario y de acetato butílico terciario.
- 5.
- 10.

- Como olefinas son apropiadas para el procedimiento según la invención, por ejemplo, etileno, propileno, 1-butileno y, como benzoles alquílicos, toluol o xilol. En lo que sigue, bajo la denominación "olefinas", por razones de simplificación, han de entenderse también los benzoles alquílicos. Es conveniente cuidar el detalle de que los materiales de partida sean, a un grado máximo, libres de impurezas que puedan reaccionar también bajo las condiciones de reacción, por ejemplo, acetilenos, diolefinas, etc. Es ventajoso aplicar las olefinas alifáticas en una concentración elevada, por ejemplo, etileno al 99%; sin embargo, pueden aplicárselas también, por ejemplo, en dilución con hidrocarburos parafínicos, con los cuales las mismas a menudo se presentan en asociación en procedimientos de elaboración de petróleo.
- 15.
- 20.
- 25.

- El oxígeno puede suministrarse en forma de aire. En la circulación de los componentes de reacción, sin
- 30.



- embargo, por lo general es más ventajoso trabajar con oxígeno concentrado, convenientemente en una concentración superior de un 99%. La proporción de oxígeno en la mezcla de olefina y oxígeno puede ser de por ejemplo 1 hasta 30 partes por volumen, ventajosamente de 2 hasta 20 partes por volumen; en vista de que en un solo paso reacciona tan solo una parte de los gases - particularmente del etileno - es recomendable devolver los gases a la circulación después de separarse los productos de reacción.

- Se aplica el ácido acético para el procedimiento según la invención, convenientemente en forma concentrada, por ejemplo al 90%, o como ácido acético glacial. Generalmente es muy ventajoso disolver acetatos alcalinos en el ácido acético glacial. Son particularmente apropiados el acetato de potasio y el acetato de litio. La proporción entre el ácido acético y la olefina en su entrada en la cámara de reacción puede estar entre por ejemplo 1 hasta 100, convenientemente 2 hasta 20 moles de ácido acético por cada mol de olefina. El ácido acético se hace circular, cuidándose el detalle de que los productos de reacción disueltos en el mismo sean eliminados del ácido acético antes de la devolución del último a la cámara de reacción por ejemplo por destilación o por destilación con vapor de agua. Es aconsejable realizar esta destilación a la presión aproximadamente normal o a una presión ligeramente aumentada y, después de la destilación, volver a llevar el ácido acético a la presión de reacción. El ácido acético consumido por el procedimiento según la inven-



ción, se repone por ácido acético nuevo, por ejemplo ácido acético glacial.

- Una forma de realización especialmente ventajosa del procedimiento de acuerdo con la invención, es el trabajo en la fase de llovizna, en la cual el ácido acético conjuntamente con las olefinas que están presentes en estado líquido o gaseoso o en una fase mixta, bajan como llovizna en una atmósfera de oxígeno sobre el catalizador dispuesto estacionariamente en la cámara de reacción. En este caso, el ácido acético glacial y también los demás participantes en la reacción - hidrocarburos y oxígeno - fluyen hacia abajo sobre el catalizador. Sin embargo, los gases por ejemplo el oxígeno y también los hidrocarburos, en cuanto estén presentes en estado gaseoso bajo las condiciones de reacción, lo que es el caso si se trata por ejemplo de etileno, pueden hacerse pasar también hacia arriba por la cámara de reacción, es decir, en contra-corriente con el ácido acético. El catalizador de metal precioso también puede ser distribuido como polvo fino en el ácido acético y la mezcla de olefina y oxígeno puede hacerse pasar en una corriente ascendente a través de esta suspensión, en cuyo caso puede hacerse pasar la suspensión de ácido acético en el mismo sentido o en el sentido contrario de la corriente de los gases por la cámara de reacción.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

Puede trabajarse a temperaturas entre 50° y 250°C, ventajosamente entre 100° y 200°C. La reacción puede llevarse a cabo a la presión normal. Sin embargo, por lo general es más ventajoso trabajar a una



presión elevada, por ejemplo a 2 hasta 200 atmósferas, preferiblemente a 10 hasta 50 atmósferas.

Entre los catalizadores de metales preciosos, el paladio ha comprobado ser especialmente eficaz.

5. Ventajosamente se aplica el paladio sobre un vehículo, habiéndose el óxido de aluminio mostrado muy apropiado. Pueden aplicarse, por ejemplo, concentraciones del paladio sobre el vehículo entre un 0,1% y un 10% por peso, ventajosamente entre un 0,5% y un 5% por peso.
10. Como vehículo se emplean convenientemente cuerpos macroporosos que con una capacidad de absorción de agua de por lo menos un 10% poseen una superficie interna de menos de 50 m<sup>2</sup>/g, ventajosamente de menos de 20 m<sup>2</sup>/g. Estos catalizadores se impregnan con una solución acuosa de
15. una sal de metal precioso y se precipita el metal precioso sobre el vehículo por reducción, por ejemplo, con hidrato de hidrazina en solución alcalina. Pero también pueden transformarse las sales de los metales preciosos, por ejemplo los nitratos, o las sales orgánicas, por
20. ejemplo los acetatos, en el metal mediante reducción con hidrógeno a una temperatura elevada. Si se aplican los catalizadores en disposición estacionaria en la cámara de reacción, entonces se pueden emplear píldoras, pequeñas medias lunas o bolitas de un tamaño de 2 a 8
25. mm, ventajosamente de 3 a 5 mm. Convenientemente se subdivide la cámara de reacción en varios tubos que están rodeados por un líquido refrigerante para el desvío del calor de reacción producido. Son particularmente apropiados los líquidos refrigerantes en ebullición, por
30. ejemplo agua. Se prestan bien diámetros interiores de

306388

- 7 -



los tubos de reacción de entre 25 y 75 mm y longitudes de los reactores de 1 a 8 m, ventajosamente de 2 a 6 m.

#### EJEMPLO I

5. Para la preparación del catalizador se utilizó un vehículo que se había preparado de óxido de aluminio y de bentonita en la proporción por peso de 92:8 elaborado en pequeñas medias lunas de 4 mm y calcinado entonces a 1500°C. Este vehículo tenía una capacidad
10. de absorción de un 25% y una superficie interna de 10 m<sup>2</sup>/g. Este vehículo se impregnó con una solución de protocloruro de paladio. Subsiguientemente se precipitó el paladio con una solución alcalina de hidrato de hidrazina en distribución fina sobre el vehículo. El
15. contenido de paladio del catalizador terminado era de un 4% por peso. 500 cm<sup>3</sup> de este catalizador se introdujeron en un tubo de un diámetro interior de 30 mm y de una longitud de 1000 mm. Sobre este catalizador dis-
20. puesto estacionariamente en la cámara de reacción pasó como una llovizna en corriente descendente una solución bimolar de acetato de potasio en ácido acético
25. glacial en una cantidad de 3 litros por hora. Además, en el extremo superior del reactor se introdujeron 20 NI/h de una mezcla de gases consistentes en un 80% por volumen de etileno y un 20% por volumen de oxígeno. Se trabajó a 100°C y a la presión normal. Del carbono reaccionado se obtuvo un 90% como acetato vinílico, un 2% como acetaldehído y un 8% como dióxido de carbono.

30.

#### EJEMPLO 2

306088

- 8 -



- Se empleó un autoclave acostado en el cual se habían introducido, en una red de alambre, 250 cm<sup>3</sup> del catalizador mencionado en el Ejemplo 1. Al girar la red de alambre en el autoclave, el catalizador se encontró alternadamente en la fase líquida y en la fase gaseosa, en la forma correspondiente al trabajo continuado en la fase de llovizna. En el autoclave de una capacidad de 700 cm<sup>3</sup> se introdujeron 200 ml de una solución bimolar de acetato de potasio en ácido acético glacial. A presión se introdujeron iguales partes por volumen bajo una presión inicial de 80 atmósferas. Bajo rotación de la red de alambre se calentó el autoclave a 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 15 minutos. Un 13% del carbono aplicado como etileno había reaccionado. Del carbono reaccionado se obtuvo
- un 80% como acetato vinílico,
  - un 6,6% como acetaldehído,
  - un 2,9% como acetato etílico,
  - un 10,5% como dióxido de carbono.

### EJEMPLO 3

- Para la preparación del catalizador se utilizó un vehículo que se había preparado de óxido de aluminio y de bentonita en la proporción por peso de 92 : 8, elaborado en pequeñas medias lunas de 4 mm y entonces calcinado a 1500°C. Este vehículo tenía una capacidad de absorción de un 25% y una superficie interna de 10 m<sup>2</sup>/g. Este vehículo se impregnó con protocloruro de paladio y entonces se precipitó el paladio con una solución de hidrato de hidrazina en distribución fina

306088-9-



- sobre el vehículo. El contenido de paladio del catalizador terminado era de un 2% por peso. Se empleó un autoclave acostado en el cual se habían dispuesto, en una red de alambre, 250 cm<sup>3</sup> del catalizador descrito.
5. Durante la rotación de la red de alambre en el autoclave, el catalizador se encontró alternadamente en la fase líquida y en la fase gaseosa, en forma correspondiente al trabajo continuado en la fase de llovizna. En el autoclave de una capacidad de 700 cm<sup>3</sup> se introdujeron
10. 200 ml de una solución bimolar de acetato de potasio en ácido acético glacial. Se introdujeron en el mismo 27,5 g de propileno y subsiguientemente se introdujeron a presión 46 atmósferas de aire. Bajo la rotación de la red de alambre se calentó el autoclave a 120°C y se
15. lo mantuvo a esta temperatura durante 10 minutos. Un 22% del carbono introducido como propileno había reaccionado. Del carbono reaccionado se obtuvo
- un 86,7% como acetato alílico,
  - un 10,0% como acetona,
  - un 3,3% como dióxido de carbono.
20. EJEMPLO 4
- Con la misma disposición descrita en el Ejemplo 3 y con el mismo catalizador, en el autoclave se introdujeron 200 ml de una solución bimolar de acetato de
25. potasio en ácido acético glacial. Se introdujeron en el autoclave 50 g de i-butileno y a presión 50 atmósferas de aire. Las condiciones de reacción eran las mismas que en el Ejemplo 3. Del carbono reaccionado se obtuvo
30. un 57,8% como acetato metálico,

306088

- 10 -



un 35,1% como butanol terciario,  
un 3,7% como acetato butílico terciario,  
un 3,4% como dióxido de carbono.

EJEMPLO 5

5. Se utilizaron la disposición descrita en el Ejemplo 3 y asimismo el catalizador ahí indicado así como la solución de ácido acético glacial en la cantidad mencionada. Se introdujeron 69g de toluol y a presión 50 atmósferas de aire. También las condiciones de reacción eran las mismas que en los Ejemplos 3 y 4. Un 19% del carbono aplicado como toluol había reaccionado. Del carbono reaccionado se obtuvo,

10. un 92,6% como acetato bencílico,  
un 6,7% como productos de oxidación no identificados,  
15. un 0,7% como dióxido de carbono.

Resultados similares se obtienen si, en lugar de toluol, se aplica p-xilol, obteniéndose entonces diacetato p-xililenglicólico.

20. 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, 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 PARA LA PRODUCCION DE ACETATOS ORGANICOS"; caracterizándose por lo siguiente:

25.

30.

306088

- 11 -



5. 1ª.-"Procedimiento para la producción de acetatos orgánicos", a partir de olefinas, caracterizado porque un miembro del grupo consistente en monoolefinas y bencoles alquílicos, se hace reaccionar con oxígeno y ácido acético a una temperatura elevada en presencia de un catalizador de un metal precioso.
10. 2ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque comprende hacer reaccionar mezclas en que la proporción por volumen de olefina a oxígeno es de 80 : 20 hasta 98 : 2, y devolver los gases no reaccionados al reactor bajo reposición de la proporción deseada de los componentes.
15. 3ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el ácido acético contiene acetato de un álcali.
20. 4ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el ácido acético, después de la eliminación de los productos de reacción disueltos en el mismo y después de la reposición del ácido acético consumido, se devuelve al reactor, introduciéndose en éste 1 hasta 100 moles de ácido acético por cada mol de olefina.
25. 5ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el metal precioso es paladio.
30. 6ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el metal precioso se aplica sobre vehículos macroporosos con una superficie interna menor de 50 m<sup>2</sup>/g.

30 F 188

- 12 -



16 NOV 1934

7ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se trabaja a temperaturas de 50º hasta 250ºC.

5. 8ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se trabaja a presiones de 2 hasta 200 atmósferas.

9ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque como ácido acético se aplica ácido acético glacial.

10. 10ª.-Procedimiento para la producción de acetatos orgánicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid 16 NOV. 1934

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

A. GÓMEZ ACEBO Y MODEI