

310867

310867



P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACETALDEHIDO".

- - - - -

Memoria descriptiva

5 Como es sabido, es posible obtener acetaldehido por oxidación de etileno con oxígeno en presencia de agua si, como catalizadores, se emplean compuestos de paladio disueltos y sales de metales que pueden presentarse en varios grados de valencia. Como catalizadores, son preferidos los cloruros de paladio y de cobre. Sin embargo, se forman entonces productos secundarios halogenados.

Ahora bien, se ha comprobado que puede obtenerse ventajosamente acetaldehido por oxidación de etileno con oxígeno en presencia de agua y de catalizadores si se emplea un catalizador só-

310867 1 JUN 1952



10 lido que contiene un metal noble elemental del 8º grupo del Sistema Periódico.

Son metales nobles adecuados el platino, el rodio, el iridio, el rutenio y especialmente el paladio.

15 Convenientemente, se aplica el metal noble sobre una materia inerte de soporte, como óxido o silicato de aluminio o gel de sílice.

La obtención del catalizador se verifica de manera muy sencilla. Por ejemplo, se aplica una solución de sal de paladio, por ejemplo cloruro, sobre un soporte, se seca y se reduce a con-
20 tinuación en corriente de hidrógeno dicha sal en metal a unos 100º C. Después de una reducción completa, queda un extracto ácido por ácido clorhídrico del catalizador incoloro, es decir libre de cloruro de paladio-II. Entonces se lava el catalizador con agua caliente hasta que el agua de lavado que sale se encuentra libre
25 de iones de cloruro. El catalizador acabado, al emplearse un material de soporte en gránulos gruesos, tiene que ser de color intensamente negro incluso en el interior de los gránulos. Naturalmente, la reducción de la sal del metal noble puede verificarse también de otra manera, por ejemplo por la acción de sales de hidracina o
30 de gases reductores, como hidrógeno.

Es ventajoso regular sobre un valor no demasiado pequeño el contenido de metal noble del catalizador. Son convenientes unos contenidos comprendidos entre un 5 y un 30% en peso, y especialmente un 5-20% en peso referido a la suma de los pesos del soporte
35 y del metal noble. Unas concentraciones más elevadas son poco ventajosas porque entonces, en la reducción, el metal se deposita fácilmente en capas más gruesas que, probablemente a consecuencia de una disminución de la superficie, reducen la eficacia del catalizador.



40 Una ventaja del procedimiento está constituida por el hecho
de que no se forman productos secundarios clorados, que en cambio
forma en los procedimientos anteriormente mencionados el II-cloruro
de cobre. Además, la ejecución técnica del procedimiento no requie
re material costoso alguno para los aparatos, como por ejemplo
45 titanio, porque el catalizador sólido no tiene propiedades de corro
sión. Además, la oxidación puede verificarse tanto en fase flúida
como en fase gaseosa.

Para la obtención de acetaldehído, se conducen mezclas de
gases que contienen etileno y oxígeno sobre el catalizador, que
50 al propio tiempo tiene que estar en contacto con agua o con vapor
de agua. Dígase aquí que el catalizador seco, al hacerse pasar
mezclas de etileno y oxígeno, puede ponerse candente al rojo y que
las mezclas de gases, según su composición, pueden ser explosivas.

Convenientemente, se introduce el catalizador en una torre
55 y se rocía con agua, mientras se introduce por arriba o por abajo
la mezcla de gases. El aldehído que se forma se encuentra en
parte en la corriente de gas que sale, de la cual es eliminado
mediante lavado con agua o por enfriamiento, pero en parte tam
bién en el agua que sale. En lugar de una torre de rociado, puede
60 emplearse también un reactor lleno de líquido. En este caso,
naturalmente, la introducción del gas bruto debe verificarse por
el extremo inferior del reactor. Se trabaja a temperaturas compren
didas entre 0° C. y la correspondiente temperatura de ebullición
del agua, y preferiblemente por encima de los 30° C.

65 Además, es posible conducir sobre el catalizador una mezcla
de gases que contenga etileno, oxígeno y vapor de agua, es decir
trabajar en fase gaseosa. En tal caso, la temperatura no debe ser
demasiado elevada, ya que de otro modo baja el rendimiento. En gene



70 ral, se trabaja a una temperatura de hasta 150°C., y especialmente de 10 a 100°C., por encima de la correspondiente temperatura de ebullición del agua.

75 Ha resultado conveniente mantener la fase líquida en un campo ligeramente alcalino, es decir sobre valores de pH comprendidos entre 7 y 9. Con este objeto, se emplean sales de reacción ligeramente básicas, por ejemplo una solución acuosa al 5% de fosfato trisódico. Pero también pueden emplearse carbonatos o acetatos alcalinos. Al trabajar en fase gaseosa, puede emplearse de manera correspondiente un catalizador dotado de fosfato trisódico.

80 Los rendimientos de acetaldehído, en el campo de temperatura comprendido entre 50 y 150°C., son del 90% y más. Como productos secundarios se comprobaron el bióxido de carbono y el ácido acético, así como pequeñas cantidades de óxido de carbono.

El procedimiento puede ser ejecutado a presión normal, pero también a sobrepresión o depresión.

85 En general, la transformación no es completa, por lo cual se vuelven convenientemente a emplear las materias etileno y oxígeno sin transformar y el agua recuperada conduciendo estos productos en circuito. Desde luego, es necesario desechar una parte como gas residual, ya que de otro modo el bióxido de carbono se enriquece
90 demasiado en el gas del circuito.

Ejemplo 1

95 Se impregnan 500 cm³ de silicato de aluminio ("bentonita"), en forma de bolas de un diámetro de 5 mm. con 50 g de cloruro de paladio-II (= 30 g Pd), se reducen con hidrógeno y se lavan hasta que están libres de iones de cloruro. Se vierte el catalizador en un tubo vertical calentable de un diámetro de 25 mm. y de una altura de 1000 mm. Cada hora, se vierten en el extremo superior del reactor, regulado sobre una temperatura interna de 85°C., 100 ml

310867 1 JU



100 de agua, 1 mol de etileno y 0,5 mol de oxígeno. El producto que
sale por la parte inferior del reactor es enfriado primero a 20°C.
y luego a -70°C. Los condensados obtenidos a 20°C. y respectivamente
a -70°C., descargados cada hora, contienen 0,05 y respectivamente
0,07 mol de acetaldehído. Además, en el condensado a 20°C., se en-
105 cuentran 0,005 mol de ácido acético y en el gas residual 0,01 mol/h
de bióxido de carbono, así como indicios de óxido de carbono. El
rendimiento es de 0,12 mol de 0,13 mol (CO₂ calculado sólo en el
50%) = 92%, la transformación 0,13 mol de 1,0 mol = 13%.

Ejemplo 2

110 En igualdad de otras condiciones, se oxida como se describe
en el Ejemplo 1, pero, en lugar de agua, se emplea una solución
acuosa al 5% de Na₃PO₄. Los condensados contienen, juntos, 0,19
mol/h de acetaldehído y 0,01 mol/h de ácido acético.

Ejemplo 3

115 En igualdad de otras condiciones descritas en el Ejemplo 2,
se emplea NaH₂PO₄ en lugar de Na₃PO₄. La cantidad total de acetal-
dehído que se forma es de 0,09 mol/h.

Ejemplo 4

- 120 a) En otro ensayo, correspondiente por lo demás del Ejemplo 1, se
trabaja a 60°C. Cada hora se obtienen aquí, 0,06 mol de acetaldehído.
b) A una temperatura interna de 120°C., se obtienen cada hora 0,14
mol de acetaldehído, 0,01 mol de ácido acético y 0,02 mol de bióxido
de carbono.
c) Con una temperatura interna de 180°C., el rendimiento de acetal-
dehído es de 0,01 mol/h, mientras que la cantidad de bióxido de
125 carbono que se forma cada hora es de 0,2 mol.

Ejemplo 5

- a) Se carga a 120°C. y a 5 atmósferas relativas, cada hora con las
mismas cantidades de etileno, oxígeno y agua, un reactor de acero

310867 JUL



130 de las dimensiones del reactor de vidrio de los Ejemplos 1 a 4,
lleno del mismo catalizador. Al final del trecho de reacción se
suprime la presión y se vuelve a enfriar por grados. Se obtienen
cada hora 0,22 mol de acetaldehído, 0,02 mol de ácido acético y
0,02 mol de bióxido de carbono. En comparación con el Ejemplo 4b,
la presión, al aumentar, eleva el rendimiento del 50%.

135 b) Al trabajar a una presión de 10 atmósferas relativas, el rendi-
miento aumenta cada hora a 0,24 mol de acetaldehído.

Ejemplo 6

Al emplearse otros dos catalizadores que contienen como materia
les de soporte óxido de aluminio y respectivamente gel de sílice,
140 se obtienen en las condiciones del Ejemplo 1 0,12 y respectivamente
0,9 mol/h de acetaldehído.

Ejemplo 7

Se evapora hasta la sequedad, en evaporador rotatorio, 1 litro
de óxido de aluminio en forma de bolas de 7 mm de diámetro, junta-
145 mente con una solución de 30 g de cloruro de paladio-II (= 18 g de
Pd) en ácido clorhídrico acuoso. Se trata con hidrógeno el producto
seco a 150°, reduciéndose a metal el cloruro de paladio. Por fin,
se lava con agua hasta que el catalizador está libre de iones de
cloruro.

150 Se vierte el catalizador todavía húmedo en un tubo de 2 m. de
longitud y 25 mm de diámetro interior, rodeado de una camisa. Calen-
tando el tubo de reacción a 100°, se añaden cada hora, por la cabe-
za del reactor, 150 ml de agua líquida y 52 ml de una mezcla de ga-
ses con un 82% en volumen de etileno, 17% en volumen de oxígeno y
155 1% en volumen de nitrógeno. Al pie del reactor se enfría la mezcla
que sale, obteniéndose un condensado rico en agua. Se conduce el
gas residual a una columna de lavado a la que se agregan 200 ml de

310867 1J



160 agua cada hora. El agua de lavado y el condensado contienen, juntos, 6,6 g de acetaldehído, 1,8 g de glicol de etileno y 0,7 g de ácido acético.

165 Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 26 de Marzo de 1.964 bajo el número F 42 438 IVb/12o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

- 170 1). Procedimiento para la obtención de acetaldehído por oxidación de etileno con oxígeno en presencia de agua y de catalizadores, caracterizado por emplearse un catalizador sólido que contiene un metal noble elemental del VIII Grupo del Sistema Periódico de Elementos de Mendelejeff.
- 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por contener paladio el catalizador.
- 175 3). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse el metal noble elemental en forma finamente distribuída sobre un soporte inerte.
- 4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por el hecho de añadirsele al agua sales de reacción débilmente básica.
- 180 5). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por trabajarse a temperaturas comprendidas entre 20º y 300ºC. y preferiblemente entre 50º y 200ºC.

310867 1 JU



6). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACETALDEHIDO".

Esta Memoria consta de ocho hojas foliadas y mecanografiadas
185 por un solo lado de sus caras.

Madrid, 23 de Marzo de 1.965

Baew