

21 ABR 1938

PATENTE DE INVENCION
=====

I.C.I. Case No. H.17762.

Memoria Descriptiva

31 6707

sobre

"Procedimiento para la producción catalítica
de ácido acético."

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

=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento de producción de un ácido carboxílico mediante oxidación de una olefina, concretamente para la oxidación de etileno a ácido acético.

5. El procedimiento de acuerdo con la presente in-



vención comprende el contacto de etileno con una solución que contiene una sal de paladio y una sal de uno por lo menos de los metales hierro, cobalto y manganeso, en presencia de oxígeno y de un aldehído.

5. Como variante de la sal de paladio, puede emplearse un compuesto de coordinación de paladio, por ejemplo acetoniil-acetonato de paladio, en el procedimiento de la invención.

10. La solución estará preferentemente libre de iones y por ésta razón las sales metálicas disueltas en la misma no serán preferiblemente haluros. Así, la sal de paladio puede ser convenientemente una sal de un ácido carboxílico, por ejemplo acetato de paladio, ó cualquier otra sal del mismo que sea soluble en el medio de reacción, aparte de un haluro de paladio.

15. La concentración de la sal ó compuesto de coordinación de paladio puede ser de 10^{-2} a 10^{-5} molar y preferiblemente de 10^{-3} a 10^{-4} molar.

20. Análogamente, la sal de hierro, cobalto y/o manganeso no será, preferiblemente, un haluro, pero cualquier otra sal que sea soluble en el medio de reacción puede emplearse. Así, pueden utilizarse uno ó más carboxilatos, tales como acetato férrico, cobaltoso ó manganeso. Si se desea, la sal puede prepararse in situ, por ejemplo mediante adición de un hidróxido a una solución que contenga ácido acético. Ha resultado ser particularmente ventajoso emplear mezclas de sales de 2 ó más de éstos metales, especialmente mezclas de una sal férrica con una cantidad menor, por ejemplo inferior al 5 % en peso, y especialmente no superior al 1 % en peso, de una sal cobaltosa y/o una

- 3 -
316707



- sal de manganeso. Por ejemplo, una mezcla adecuada puede comprender acetato férrico que contenga del orden del 0,1% de acetato cobaltoso. Las mezclas que contengan sales férricas y manganosas tienden a dar un ritmo global superior
5. de conversión de etileno, pero pueden conducir a la formación de proporciones superiores de subproductos respecto a las que resultan cuando se usan mezclas de sales férricas y cobaltosas. La sal de hierro, cobalto ó manganeso ó mezcla de dos ó más de tales sales pueden contener también
10. útilmente una sal de cobre.

La concentración de las sales de hierro, cobalto ó manganeso ó mezcla de dos ó más de tales sales será adecuadamente de 10^{-6} a 10^{-2} molar.

- Puede emplearse en el procedimiento una amplia
15. variedad de aldehidos. Así, son adecuados tanto los aldehidos alifáticos como los aromáticos. Convenientemente los aldehidos alifáticos son los de bajo peso molecular en los que el grupo aldehido está unido a una cadena recta ó ramificada que contiene hasta 6 átomos de carbono, por
20. ejemplo acetaldehido, propionaldehido, butiraldehido ó isobutiraldehido. Los aldehidos aromáticos utilizables incluyen al benzaldehido.

- La solución con la que se pone en contacto el etileno puede basarse convenientemente en el ácido acético
25. como disolvente y de ésta manera se simplifica grandemente la tarea de aislar el ácido producido. Sin embargo, pueden emplearse también otros disolventes orgánicos que contengan sólo átomos de carbono; hidrógeno y oxígeno; por ejemplo, otros ácidos carboxílicos ó alcoholes son adecuados,
30. siempre que sean líquidos a la temperatura de reac



ción. Pueden emplearse también medios de reacción ácu-
sos, pero a fin de conseguir velocidades de reacción que
ssan comercialmente aceptables, es deseable que la solu-
ción no contenga más del 50 % en peso, y especialmente no
5. más del 10 % en peso, de agua. Un disolvente preferido es
el ácido acético que contenga aproximadamente un 5 % en
peso de agua.

El procedimiento según la presente invención se
lleva a cabo en presencia de oxígeno. Una forma convenienu
10. te de realización de la reacción consiste en introducir el
etileno en el medio de reacción mezclado con aire ú oxígeu
no. Si se desea evitar el uso de mezclas explosivas, es
aconsejable emplear mezclas que contengan bajas ó eleva-
das concentraciones (más bien que intermedias) de oxíge-
15. no. Para evitar el peligro de que la mezcla se torne ex-
plosiva durante la recirculación del gas consumido, es pre-
ferible emplear una mezcla que contenga proporciones de
oxígeno del orden del 20 % ó menos en volúmen, pudiendo
contener por ejemplo del 15 al 10 % de oxígeno en volú-
20. men.

El procedimiento puede realizarse a presión at-
mosférica ó a presiones elevadas, especialmente de hasta
50 atmósferas, y en particular de hasta 20 atmósferas. Hay
una gama de temperaturas de reacción que son adecuadas,
25. siendo particularmente útil emplear temperaturas del or-
den de 60 a 120°C y especialmente de 70 a 100°C.

El procedimiento puede practicarse por cargas,
pero es una ventaja del mismo el que se presta particular-
mente a una operación continua. La conversión de etileno
30. a ácido acético parece implicar la producción de cantida-



dades de acetaldehído, siendo por consiguiente la reacción en gran parte autosustentable en cuanto a aldehído. Por consiguiente, en una operación continua, mientras se consumen el etileno y el oxígeno y por consiguiente han de añadirse continuamente, el aldehído solo necesita añadirse en cantidades suficientes para compensar las pérdidas producidas por la formación de subproductos.

Seguidamente se describirá é ilustrará adicionalmente la invención por medio de los siguientes ejemplos.

10. EJEMPLO 1

Se preparó en un disolvente consistente en un 95 % en peso de ácido acético y un 5 % en peso de agua, un litro de una solución que contenía los siguientes compuestos: 0,0225 gramo (10^{-4} moles) de acetato paládico, 4×10^{-3} moles de acetato férrico, 5×10^{-4} gramos (2×10^{-5} moles) de acetato cobaltoso tetrahidrato y 16,2 gramos (0,225 mol) de buriraldehído (el acetato férrico se preparó in situ disolviendo hidróxido férrico recién precipitado en el ácido acético acuoso. Su concentración se determinó mediante análisis).

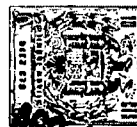
En ésta solución, calentada a 70°C, se pasó continuamente durante un período de 40 minutos una corriente gaseosa que contenía un 85 % de etileno marcado con el isótopo C_{14} y un 15 % de oxígeno en volúmen. Se aisló de la mezcla final un total de 1,1 gramos de ácido acético conteniendo isótopos de carbono C_{14} .

EJEMPLO 2

Se preparó en un disolvente consistente en un 95 % en peso de ácido acético y un 5 % en peso de agua, un litro de una solución que contenía los siguientes compues

316707.6 -

21



tos: 0,0225 gramos (10^{-4} moles) de acetato paladioso, $7,5 \times 10^{-3}$ moles de acetato férrico (preparado in situ), acetato de cobalto tetrahidratado 2×10^{-3} gramos (8×10^{-6} moles) y 3,9 gramos de acetaldehído (9×10^{-2} moles).

5. En ésta solución calentada a 80°C . se pasó continuamente durante un período de 6,5 horas una corriente gaseosa que contenía un 15 % de oxígeno en volumen y un 85 % de etileno marcado con isótopos de C_{14} . Se añadieron otros 176 gramos (4 moles) de acetaldehído en pequeñas cantidades a lo largo de éste período.

10. Al final del tiempo de reacción, la mezcla se analizó y resultó contener 7,4 gramos de ácido acético conteniendo isótopos de C_{14} .

EJEMPLO 3

15. Se preparó en un disolvente consistente en un 95 % en peso de ácido acético y un 5 % en peso de agua, un litro de una solución que contenía los siguientes compuestos: 3×10^{-4} molar de acetato paladioso, 6×10^{-5} molar de acetato férrico (preparado in situ), 4×10^{-6} molar de acetato cobaltoso tetrahidratado y 0,225 mol de butiraldehído.

20. Se pasó continuamente durante un período de una hora por la disolución calentada a 90°C , una corriente gaseosa que contenía un 15 % de oxígeno en volumen y un 85 % de etileno marcado con isótopos de C_{14} .

25. Al final del tiempo de reacción, se analizó la mezcla que resultó contener 1,6 gramos de ácido acético marcado con C_{14} .

EJEMPLO 4

30. Se repitió el ejemplo 3, con la excepción de que la solución contenía 3×10^{-3} molar de acetato paladioso y

316707-7-



que la duración de la reacción fué de 30 minutos.

Al final del tiempo de reacción, se analizó la mezcla, que resultó contener 1,1 gramos de ácido acético marcado con C_{14} .

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; también se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra nº 34254/64 con fecha 21 de Agosto de 1964, 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 sobre: "Procedimiento para la producción catalítica de ácido acético"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento para la producción catalítica de ácido acético, caracterizado porque comprende el contacto de etileno con una solución que contiene una sal de paladio y una sal, de uno por lo menos, de los metales hierro, cobalto y manganeso, en presencia de oxígeno y de un aldehído.

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la sal de paladio es una sal de un ácido carboxílico.

3º.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que la sal de paladio es acetato paladioso.

4º.- Procedimiento para la producción de ácido acético, que comprende el contacto de etileno con una solu



...:
ción que contiene un compuesto de coordinación de paladio y una sal de 1 por lo menos de los metales hierro, cobalto y manganeso, en presencia de oxígeno y de un aldehído.

5. 5^a.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que la concentración de la sal ó compuesto de coordinación de paladio es de 10^{-2} a 10^{-5} molar.

10. 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 5^a, en el que la concentración de la sal ó compuesto de coordinación de paladio es de 10^{-3} a 10^{-4} molar.

7^a.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que la sal de hierro, cobalto ó manganeso es un carboxilato.

15. 8^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, en el que la sal es acetato férrico, cobaltoso ó manganeso.

9^a.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que la sal de hierro, cobalto y manganeso se forma in situ.

20. 10^a.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que se emplea una mezcla de sales de 2 ó más de los metales, hierro, cobalto y manganeso.

25. 11^a.- Procedimiento según la reivindicación 10^a en el que la mezcla es una sal férrica con una cantidad menor de una sal cobaltosa y/o una sal manganosa.

12^a.- Procedimiento según la reivindicación 11^a, en el que la cantidad de la sal cobaltosa y/o manganosa de la mezcla es inferior al 5 % en peso.

30. 13^a.- Procedimiento según la reivindicación 12^a, en el que la cantidad de sal cobaltosa y/o manganosa de la

316707⁹ -



mezcla es inferior al 1 % en peso.

5. 14^a.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que las sales de hierro, cobalto ó manganeso ó mezcla de dos ó más de tales sales, contiene una sal de cobre.
10. 15^a.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que la concentración de las sales de hierro, cobalto ó manganeso ó mezcla de dos ó más de tales sales es de 10^{-6} a 10^{-2} molar.
15. 16^a.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que el aldehído es un aldehído alifático en el que el grupo aldehído está unido a una cadena recta ó ramificada que contiene hasta 6 átomos de carbono.
15. 17^a.- Procedimiento según la reivindicación 16^a en el que el aldehído es acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído ó isobutiraldehído.
20. 18^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15^a en el que el aldehído es benzaldehído.
25. 19^a.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que se emplea un disolvente que contenga solo átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno.
25. 20^a.- Procedimiento según la reivindicación 19^a en el que el disolvente es un ácido carboxílico ó un alcohol líquido a la temperatura de reacción.
30. 21^a.- Procedimiento según la reivindicación 20^a, en el que el ácido carboxílico es ácido acético.
30. 22^a.- Procedimiento según cualquiera de las an



21 AGO 1933

teriores reivindicaciones, en el que el medio de reacción no contiene más del 50 % en peso de agua.

5. 23^a.- Procedimiento según la reivindicación 22^a en el que el medio de reacción no contiene más del 10 % en peso de agua.
10. 24^a.- Procedimiento según la reivindicación 23^a, en el que el medio de reacción contiene aproximadamente un 5 % en peso de agua.
10. 25^a.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que se introduce etileno en el medio de reacción mezclado con aire ú oxígeno.
15. 26^a.- Procedimiento según la reivindicación 25^a, en el que la proporción de oxígeno en la mezcla es del 20 % ó menos en volúmen.
15. 27^a.- Procedimiento según la reivindicación 26^a, en el que la proporción de oxígeno es del 15 ó 10 % en volumen.
20. 28^a.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se emplea presión atmosférica ó elevada, para efectuar la reacción.
20. 29^a.- Procedimiento según la reivindicación 28^a, caracterizado porque la presión es de 50 armósferas, y preferiblemente de 20 atmósferas.
25. 30^a.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura de 60 a 120°C.
25. 31^a.- Procedimiento según la reivindicación 30^a, caracterizado porque las temperaturas utilizadas son del orden de 70 a 100°C.
30. 32.- Procedimiento para la producción catalí-

316707 - 11 -

21



tica de ácido acético, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

21 AGO. 1935

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACELLO Y MODEY
Por Firmado: J. Hernández Ruiz