



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. H.18139

323457

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento catalítico para la obtención de acetato de vinilo".

- - - - -

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

- - - - -

Este invento se refiere a la obtención de acetato de vinilo y, en especial, a un procedimiento para la fabricación de acetato de vinilo - partiendo de etileno.

323457



- nica nº 964001, los Solicitantes han descrito un procedimiento que comprende el fabricar ésteres de ácidos carboxílicos de alcoholes insaturados, por contacto del etileno con una sal de paladio, bien en condiciones prácticamente anhidras o en presencia de una pequeña cantidad de agua, como se define, y en presencia de ácido acético, iones acetato, un sistema redox y oxígeno molecular. En este procedimiento, puede formarse acetaldehído como subproducto.
- 5.
10. Se ha observado que la relación de acetato de vinilo a acetaldehído puede aumentarse aplicando el procedimiento en presencia de determinados disolventes y manteniendo la concentración de ácido acético entre ciertos límites.
15. Este invento es un procedimiento para la obtención de acetato de vinilo, que comprende el poner en contacto etileno con una sal o compuesto de coordinación de paladio, en presencia de, como máximo, 5% en peso de agua, y en presencia del acetato de un metal alcalino o de un metal alcalino térreo o de cobre, oxígeno molecular, una sal de cobre, ácido acético y 1,1 diacetoxietano, o 1,2 diacetoxietano, en el que la concentración del ácido acético no excede del 30% en peso del medio de reacción. Para usarse en el procedimiento, se prefiere el 1,2 diacetoxietano.
- 20.
- 25.
30. Con preferencia, la concentración de ácido acético no ha de exceder del 20%, especialmente 10%, en peso del medio de reacción. Así, en el procedimiento aplicado de modo continuo, se prefiere

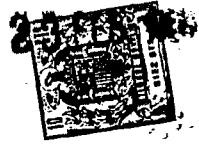
323457



re mantener una concentración de ácido acético suficiente tan solo para substituir el que ha reaccionado y se ha separado, especialmente en forma de acetato de vinilo.

5. En general el 1,1-diacetoxietano, o 1,2-diacetoxietano completa, prácticamente el medio de reacción. Por ejemplo, si el 10% en peso del medio de reacción es ácido acético, alrededor del 90% del medio de reacción puede ser uno o ambos diacetoxietanos.
10. La concentración de agua en el medio de reacción, ha de ser lo más reducida posible, ya que la presencia de agua, fomenta la formación de acetaldehído. Así, la concentración de agua es inferior al 5% en peso del medio de reacción, más preferiblemente, inferior al 1%.
15. Se prefiere introducir el etileno, y el oxígeno molecular en la reacción en una mezcla gaseosa que contenga de 3 a 10% en volumen de oxígeno y por lo menos el doble de etileno. La presión total de trabajo puede ser ventajosamente de 21 a 35 kg/cm², con preferencia 28 kg/cm². El ritmo de introducción de la mezcla gaseosa puede ser de 500 a 2000 litros por litro de mezcla de reacción por hora; los ritmos más elevados, por ejemplo 1600 por hora, son los preferidos para asegurar la rápida retirada de los productos de reacción, especialmente agua, de la zona de reacción, Es conveniente que el contenido de oxígeno del gas de escape del procedimiento, después de la separación de compuestos orgánicos, sea de al-
- 20.
- 25.
- 30.

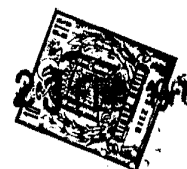
323457



rededor del 5% en volúmen.

- La sal de paladio, con preferencia, es nitrato paladioso, cloruro paladioso o acetato paladioso, aunque pueden usarse otros haluros paladiosos tales como el bromuro paladioso. Los compuestos de coordinación de paladio, incluyen el cloropaladiato de litio, el cloropaladiato de sodio y (benzonitrilo) paladio II, y puede añadirse como tal o puede formarse in situ. Por ejemplo el cloropaladito de litio -
5. puede formarse in situ por la adición separada de cloruro paladioso y cloruro de litio. La concentración de paladio usada en el procedimiento, puede ser de 10^{-5} a 10^{-2} molar, con preferencia, alrededor de 5×10^{-3} molar.
- 10.
15. Dado que es ventajosa la presencia de un iones haluro, especialmente un iones cloruro, puede añadirse un haluro tal como un haluro alcalino, y puede figurar además del haluro añadido tal como la sal de paladio o compuesto coordinado de paladio, o como haluro de cobre. Resulta especialmente conveniente, por tanto, que la concentración total de ión haluro no exceda de 0,2 molar, y es aún más conveniente que sea de 0,08 molar o inferior.
- 20.
- A concentraciones inferiores de haluro, tales como 5×10^{-2} molar e inferiores, es ventajoso añadir un nitrato ó ácido nítrico a la mezcla de reacción. Los nitratos adecuados, incluyen los alcalinos, por ejemplo nitrato sódico. Puede añadirse hasta 0,3 mol de nitrato o ácido nítrico, por litro de solución.
- 25.
- 30.

323457



Con preferencia se añade de 0,05 a 0,15 mol, por litro de solución.

5. El acetato alcalino, o alcalino té rreo, puede ser acetato de litio, acetato de sodio, acetato de magnesio, acetato de calcio o acetato de bario, y con preferencia se halla presente en la con centración máxima susceptible de obtenerse con refe- rencia a su solubilidad en el medio de reacción, co- rrientemente de 0,1 a 0,5 molar.

10. La sal de cobre se proporciona - para actuar como sistema redox y durante la reacción comprende las dos formas cúprica y cuprosa, por ejem- plo acetato cúprico y cuproso, y nitrato cúprico y - cuproso. La sal puede presentar una concentración mo- 15. lar de 0,05 a 0,3 molar, con preferencia alrededor de 0,1 molar.

El procedimiento se aplica con pre- ferencia a una temperatura del orden de 50°C a 180°C, especialmente de 110°C a 130°C.

20. Los productos de este procedimien- to, a saber, acetato de vinilo, agua y sub-productos pueden retirarse del medio de reacción en el gas de salida del procedimiento, del que pueden separarse - por condensación parcial. La corriente de gas, des- 25. pués de separar una purga adecuada y de la introduc- ción de oxígeno nuevo, puede retornarse a la reacción.

Por medio de este procedimiento - pueden obtenerse relaciones acetato:acetaldehído de 5:1 o incluso más elevadas y, adicionalmente, la vo- 30. latilidad inferior de los diacetoxietanos con respec

323457



to al ácido acético, permite separar más fácilmente el acetato de vinilo del producto de reacción, que en los procedimientos realizados en un medio de reacción constituido esencialmente por dicho ácido solo.

5. En una forma de este invento, una mezcla de gas que contenga de 3 a 10% en volumen de oxígeno y, por lo menos, el doble de etileno, se hace pasar continuamente, a una presión comprendida entre 21 y 35 kg/cm² al interior de un medio de reacción que contenga de 30 a 10% en peso de ácido acético y de 70 a 90% en peso de 1,2-diacetoxietano y, como máximo, 5% en peso de agua con cloruro de litio, cloruro paladioso, acetato de litio y acetato de cobre. La temperatura se mantiene entre 110 y 130°C y se conserva un elevado ritmo de gas de entre 1200 y 2000 litros por litro de mezcla de reacción, por hora. El acetato de vinilo se retira en la corriente de gas, del medio de reacción, y se recupera por condensación.
- 10.
- 15.
20. El acetato de vinilo verdadero, es un monómero polimerizable útil en la producción de una elevada variedad de plásticos.
- Ejemplo 1
25. Una mezcla gaseosa de etileno, oxígeno y nitrógeno en la que las presiones parciales del oxígeno y del etileno eran 1,12 y 26,88 kg/cm² respectivamente, se introdujo continuamente en un recipiente que contenía:

323457 - 7 -



1,2-diacetoxietano	900 mls
ácido acético	100 mls
acetato de cobre	0,1 molar
acetato de litio	0,1 molar
cloruro de litio	0,1 molar
cloruro paladioso	5×10^{-3} molar

La presión total era de 28 kg/cm² y el ritmo del gas, 1600 litros/hora. La temperatura eran 120°C.

5. El ritmo de formación del acetato de vinilo, era de 0,6 mol/litro/hora y la del acetaldehído, 0,12 mol/litro/hora, o sea una relación molar de acetato de vinilo:acetaldehído de 5:1.

Ejemplo 2

Se repitió el Ejemplo 1 utilizando el siguiente medio de reacción:

1,2-diacetoxietano	700	mls
ácido acético	300	mls
acetato de cobre	0,1	molar
acetato de litio	0,5	molar
cloruro paladioso	5×10^{-3}	molar

10. La relación de formación de acetato de vinilo era de 1,3 moles/litro/hora, y la de acetaldehído, 0,24 mol/litro/hora, o sea una relación molar de acetato de vinilo:acetaldehído, de 5,2:1.

Ejemplo 3

15. Se repitió el Ejemplo 1, utilizando el medio de reacción siguiente, en el que las concentraciones de cloruro de litio y agua se variaron con los resultados indicados en la Tabla.

Medio de reacción

1,2-diacetoxietano	800 mls
ácido acético	200 mls
acetato de cobre	5×10^{-2} molar
acetato de litio	0,4 molar
cloruro paladioso	5×10^{-3} molar

	Cloruro de litio, concentración (molar)	Agua % - en peso.	Rendimiento moles/litro/hora. Acetato de vinilo Acetaldehído.		Relación molar acetato de vinilo:acetaldehído.
1	14×10^{-2}	1.9	0.92	0.26	3.5:1
2	9×10^{-2}	0.7	0.81	0.105	7.7:1
3	4×10^{-2}	0.7	0.63	0.030	21:1

La comparación de los tres resultados muestra la mejora en la relación acetato de vinilo a acetaldehído, al reducirse las concentraciones de cloruro y de agua.

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 corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 24 de febrero de 1.965, bajo el número 7966/65, acogiéndose por tanto a los

323457

- 9 -



5. 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 CATALITICO PARA LA OBTENCION DE ACETATO DE VINILO"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento catalitido para la obtención de acetato de vinilo, caracterizado porque comprende el poner en contacto etileno con una sal o compuesto de coordinación de paladio, en presencia de, como máximo, 5% en peso de agua, y en presencia del acetato de un metal alcalino o de un metal alcalino térreo, o de cobre, oxígeno molecular, una sal de cobre, ácido acético y 1,1-diacetoxietano, ó 15. 1,2-diacetoxietano, en el que la concentración del ácido acético no exceda del 30% en peso del medio de reacción.

20. 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1, caracterizado porque la concentración del ácido acético, no excede del 20% en peso del medio de reacción.

25. 3ª.- Procedimiento según reivindicación 2, caracterizado porque la concentración del ácido acético no excede del 10% en peso del medio de reacción.

4ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de agua es inferior al 1% en peso del medio de reacción.

30. 5ª.- Procedimiento según cualquiera

323457



ra de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la sal de paladio es cloruro paladioso, bromuro paladioso o acetato paladioso.

5. 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la sal paladiosa es nitrato paladioso.

10. 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de la sal o compuesto de coordinación de paladio es 10^{-5} a 10^{-2} molar.

15. 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el acetato alcalino o alcalino térreo, es acetato de litio, acetato de sodio, acetato de magnesio, acetato de calcio o acetato de bario.

9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración del acetato alcalino o de alcalino térreo, es de 0,1 a 0,5 molar.

20. 10ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la sal de cobre es acetato de cobre.

25. 11ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la sal de cobre es nitrato de cobre.

12ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de la sal de cobre es de 0,05 a 0,3 molar.

30. 13ª.- Procedimiento según cualquiera

323457



ra de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por añadirse también un haluro a la mezcla de reacción.

5. 14ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración total de ión haluro no excede de 0,2 molar.

10. 15ª.- Procedimiento, según reivindicación 14, caracterizado porque la concentración total de ión haluro es inferior a 5×10^{-2} molar y se añade un nitrato o ácido nítrico a la mezcla de reacción.

15. 16ª.- Procedimiento, según reivindicación 15, caracterizado porque el nitrato es un nitrato alcalino.

17ª.- Procedimiento, según reivindicaciones 15 ó 16, caracterizado por añadirse hasta 0,3 mol de nitrato ó ácido nítrico, por litro de solución.

20. 18ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el etileno y el oxígeno molecular se introducen en la reacción en una mezcla gaseosa que contiene de 3 a 10% en volumen de oxígeno, y por lo menos el doble de etileno.

25. 19ª.- Procedimiento según reivindicación 18, caracterizado porque el ritmo de introducción de mezcla gaseosa es de 500 a 2000 litros por litro de mezcla de reacción, por hora.

30. 20ª.- Procedimiento según cualquie

323457 - 12 -



ra de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión total de trabajo es de 21 a 35 kg/cm2.

5. 21ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura es del orden de 50°C a 180°C.

10. 22ª.- Procedimiento catalítico para la obtención de acetato de vinilo; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 23 FEB 1941
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES
LIMITED,

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO
p. p. Firmador F. Hernández