

325035



325035

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
KNAPSACK AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-
lidad alemana, domiciliada en KNAPSACK
bei Köln (Alemania); por: "PROCEDIMIENTO
DE FABRICACIÓN DE ACETATO DE VINILO"

-----ooooo000oooo-----

El presente invento se refiere a un procedimiento de
fabricación de acetato de vinilo a partir de etileno, ácido
acético y oxígeno molecular o aire en la fase gaseosa, en un
catalizador portador de paladio con 0,1 a 10 % en peso de pa-
ladio, obtenido por reducción de una sal de paladio a paladio
5 metálico en presencia de un material de soporte. Esta reacción
en un catalizador portador de paladio que no contiene ningún
otro metal acompañante, es conocida hasta ahora sólo con ba-
jos rendimientos o rendimientos de tiempo y capacidad.

10

Se ha descubierto ahora que en la preparación de ace-



tato de vinilo a partir de etileno, ácido acético y oxígeno o aire en la fase gaseosa se pueden conseguir rendimientos de tiempo y capacidad particularmente altos con un contacto Pd, el cual se prepara del modo en sí conocido que se describe
5 seguidamente, y se acaba de tratar según la idea del invento.

Como soporte del contacto se emplea ácido silícico con una superficie activa según BET de por ejemplo $180 \text{ m}^2/\text{g}$ (método BET, Jpurnal of. Amer. Chem. Soc. 60, 309 [1938]7) y una densidad específica de por ejemplo $0,39 \text{ kg/l}$, y se impreg-
10 na con una solución PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ o $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ en agua, la cual ha sido mezclada con lejía de sosa de cualquier concentración hasta la turbidez incipiente.

La cantidad de sal de paladio en la solución acuosa o la cantidad de solución de sal de paladio de concentración
15 conocida, se calcula de manera que el catalizador acabado, compuesto de Pd metal y SiO_2 contenga 0,1 a 10, de preferencia 4 a 7 % en peso Pd. Luego se agrega la masa seca bajo remoción simultánea a una solución de formiato sódico de 60° C graduada con ácido fórmico en $\text{pH} = 6$, con lo que el PdCl_2 ab-
20 sorbido sobre el soporte es reducido momentáneamente al estado de Pd negro, y se deslíe la mezcla con lejía de sosa de cualquier concentración hasta un $\text{pH} = 8$ a 9, se vierte el líquido y se lava el contacto minuciosamente con agua. Después del secado en la estufa de vacío, el contacto preparado de
25 esta manera se echa, para su tratamiento posterior, en un tubo



de reacción de por ejemplo 25 mm de diámetro interior, el cual se mantiene a unos 170° C por calefacción líquida, y por el tubo se hace pasar durante 1 a 2 horas una corriente de aire de 3 atmósferas absolutas.

5 Por el mismo tubo y a través del catalizador se conduce seguidamente la mezcla reaccionante propiamente dicha en una composición que quede al margen del límite de explosión, por ejemplo 25 % en volumen de vapor de ácido acético, 46 % en volumen de etileno, 23 % en volumen de nitrógeno y 6 % en
10 volumen de oxígeno, con lo que se consigue un rendimiento de tiempo y capacidad de 13 g de acetato de vinilo/l de catalizador (4 % Pd) por hora.

 Si se trabaja con el catalizador acabado de tratar y se hace pasar una mezcla reaccionante sin nitrógeno o sea por
15 ejemplo de la composición de 18 % en volumen de vapor de ácido acético, 74 % en volumen de etileno y 8 % en volumen de oxígeno, la reacción cesa al cabo de cierto tiempo.

 La importancia del tratamiento posterior sugerido por el invento del catalizador con aire se pone claramente de
20 manifiesto si conforme al ejemplo 2 se emplea un catalizador no sometido a este tratamiento posterior : no se forma nada de acetato de vinilo. Cierto es que la mezcla reaccionante no contenía ahí nada de nitrógeno, o sea que las condiciones de reacción eran bastante desfavorables, pero incluso en presen-
25 cia de nitrógeno, al utilizar un catalizador no tratado pos-



teriormente, la reacción se desarrolla sólo lentamente y la formación de acetato de vinilo se limita a unas trazas reconocibles.

Sorprendentemente se puede aumentar el rendimiento de tiempo y capacidad muy por encima de 13 g de acetato de vinilo/l de catalizador por hora, si a continuación del tratamiento posterior del catalizador con aire se le baña con gas nitrógeno durante unas horas, por ejemplo 4 a 60, a unos 170° C y a continuación se hace pasar por el catalizador una mezcla gaseosa reaccionante que contenga nitrógeno.

En este caso se pudieron alcanzar rendimientos de tiempo y capacidad de 32 g/l.h (4 % Pd ; 3 atm. abs.) o 54 g/l.h (4 % Pd ; 6 atm. abs.) o 70 g/l.h (6,5 % Pd ; 6 atm. abs.) de acetato de vinilo. Hay que señalar especialmente que este rendimiento permanece prácticamente invariable por lo menos durante un mes y que después de períodos de reposo retorna inmediatamente si durante estos períodos se mantuvo el contacto bajo nitrógeno.

Sin embargo el invento no se limita solamente al empleo de un contacto de paladio/ácido silícico, pues como material de soporte sirve también óxido de aluminio, silicato de aluminio, fosfato de aluminio, carbono, solos o mezclados entre sí. La superficie activa del soporte puede oscilar entre 50 y 400 m²/g. Aparte de la reducción con formiato de Pd^{II} a Pd⁰, pueden emplearse también otros métodos de reducción cono-



cidos, por ejemplo la reducción con hidruro borosódico (borato sódico, NaBH_4), hidrógeno o hidrato de hidracina. Sin embargo, según la idea del invento es muy ventajosa la combinación de una reducción de cloruro de paladio con formiato alcalino/ácido fórmico en presencia de ácido silícico en el tratamiento posterior del catalizador secado con aire y/o nitrógeno. El tratamiento del contacto con aire o nitrógeno puede hacerse convenientemente a temperaturas entre 120° y 350° C, de preferencia entre 150° y 200° C, y a presiones entre 1 y 10 atm. abs., en tanto que la reacción propiamente dicha de etileno, ácido acético y aire en el contacto al estado de acetato de vinilo se realiza a temperaturas entre 120° y 250° C, de preferencia entre 150° y 200° C, y a presiones entre 1 y 10 atm. abs.

La fabricación sugerida por el invento de acetato de vinilo haciendo uso de un catalizador portador de paladio tratado posteriormente con nitrógeno o aire suministra sorprendentemente no sólo rendimientos de tiempo y capacidad particularmente altos, sino que la sensibilidad a la temperatura del catalizador tratado posteriormente, que como es sabido se pondría de manifiesto por una mayor formación de subproductos y por la combustión al estado de CO_2 , es mucho menor que con el catalizador no tratado con nitrógeno.

El presente invento se refiere ahora a un procedimiento de fabricación de acetato de vinilo a partir de etileno,



ácido acético y oxígeno molecular o aire en un catalizador portador de paladio con 0,1 a 10% en peso de paladio, obtenido por reducción de una sal de paladio a paladio metálico en presencia de un material de soporte, por reacción de los materiales de partida en la fase gaseosa, el cual está caracterizado porque antes de su uso, el catalizador portador de paladio es tratado unas horas con aire y/o nitrógeno. El material de soporte es de preferencia ácido silícico. Luego es particularmente conveniente el que la reducción de la sal de paladio se haya hecho con una mezcla de solución de formiato alcalino y ácido fórmico.

El procedimiento sugerido por el invento está caracterizado además porque el catalizador portador de paladio ha sido preparado por impregnación del ácido silícico con una solución acuosa de sal de paladio mezclada con lejía alcalina hasta la turbidez incipiente, por secado, introducción de la masa seca en solución de formiato alcalino graduada con ácido fórmico en $\text{pH} = 6$, y de unos 60° hasta 90° C de temperatura, por alcalinización de la mezcla con lejía alcalina hasta $\text{pH} 8$ a 9 , por decantación del líquido, lavado con agua, secado y por tratamiento del ácido silícico conteniendo paladio durante unas horas con nitrógeno y, en caso dado, con aire a temperaturas entre 150° y 200°C y a presiones entre 1 y 10 atm. abs.

En los ejemplos siguientes se explica la fabricación



del contacto así como su tratamiento posterior y aplicación del modo sugerido por el invento.

EJEMPLO 1

5 1 litro de cordones de ácido silícico de 4 mm de diámetro con una superficie activa de $180 \text{ m}^2/\text{g}$ y una densidad específica de 0,39 kg/l se mezclan con 400 cc. de una solución acuosa de 25,7 g de PdCl_2 , la cual había sido desleída con lejía de sosa 2n hasta empezar la precipitación de hidróxido de paladio, y se secan bajo remoción simultánea. La masa
10 seca se agrega luego a 600 cc. de una solución que contiene 80 g de ácido fórmico y 65 g de NaOH en agua. La solución no debe pasar de una temperatura de 60°C . Se inicia al momento la reducción del cloruro de paladio con desprendimiento simultáneo de CO_2 . Después de unos minutos se alcaliniza la mezcla
15 con lejía de sosa hasta un pH de 8 a 9, se vierte el agua y se lava con mucha agua destilada. El contacto se seca por último en vacío a unos 60°C . Contiene aproximadamente un 4 % Pd.

EJEMPLO 2

20 200 cc. de la masa de contacto descrita en el ejemplo 1 se echan en un tubo de acero al cromo-níquel 18/8 de 25 mm de diámetro interior, en el que se encuentra un núcleo tubular del mismo material y de 14 mm de diámetro exterior para el



alojamiento de resistencias térmicas destinadas a la medición de temperatura, y por calentamiento del tubo en un baño líquido se conservan a 170° C. Por el tubo vertical se hacen pasar, a una presión de 3 atm. abs., 150 NI por hora de una
5 mezcla gaseosa compuesta de un 18 % en volumen de ácido acético, 74 % en volumen de etileno y 8 % en volumen de oxígeno. De la mezcla gaseosa que sale del tubo de reacción se separan por enfriamiento hasta -70°C las porciones condensables, las cuales contienen en caso dado el producto de la reacción, y
10 se analizan por destilación. En el curso de 2 días no se forma nada de acetato de vinilo, y más tarde únicamente trazas reconocibles.

EJEMPLOS 3 a 7

Un contacto preparado con arreglo al ejemplo 1 se
15 trata, antes de la manipulación, con aire o nitrógeno en el aparato descrito en el ejemplo 2. Las condiciones del tratamiento figuran en el cuadro siguiente. Como oxidante en la mezcla gaseosa reaccionante no se emplea oxígeno puro sino
20 aire, por lo que la mezcla de partida se compone de un 25 % en volumen de ácido acético, un 46 % en volumen de etileno, un 6 % en volumen de oxígeno y un 23 % en volumen de nitrógeno. Los rendimientos de tiempo y capacidad obtenidos aquí se desprenden del cuadro adjunto. Además de acetato de vinilo, en las condiciones dadas se forma también acetaldehído y CO₂ en
25 cantidades pequeñas.



Aproximadamente el 92 a 94 % del carbono existente en estos productos de la reacción corresponde al acetato de vinilo, el 3 al 5 % a CO_2 y el resto a acetaldehído.

EJEMPLO 8

5 1 litro de cordones de ácido silícico de la clase descrita en el ejemplo 1 se mezclan con 400 cc de una solución acuosa que contiene 6,5 g de PdCl_2 , y se secan bajo remoción simultánea. La masa seca se introduce en una solución metanólica de boranato sódico (NaBH_4). La solución de reducción fué
10 preparada disolviendo 10 g de boranato sódico en 50 cc de agua y echándola seguidamente en 1 litro de metanol. Se inicia al momento la reducción del cloruro de paladio con desprendimiento simultáneo de hidrógeno. Una vez terminada la reducción se separa el producto del metanol, se lava a fondo el contacto
15 con agua y se seca a 60°C en vacío. El contacto que contenía aproximadamente un 1 % Pd fué tratado 2 horas con aire y 5 horas con nitrógeno a 170°C y 6 atm. abs., y permitió lograr rendimientos de 15 g de acetato de vinilo por 1 de contacto . hora.

325035



EJEMPLO	Tratamiento del contacto	Oxidante	Temperatura de régimen °C	Presión de régimen atm. abs.	Rendimiento de tiempo y capacidad g/l.h
2	Sin tratamiento posterior	O ₂	170	3	0
3	Preparado como en el ejemplo 1; tratado con aire a 170°C durante 1 3/4 horas	Aire	170	3	13,2
4	Preparado como en el ejemplo 1; tratado durante 1 3/4 horas con aire y 16 horas con N ₂ , a 170°C	Aire	170	3	20,8
5	Preparado como en el ejemplo 1; tratado durante 3 horas con aire y 4 horas con N ₂ , a 170°C	Aire	170	3	25,3
6	Igual que en el ejemplo 5	Aire	170	6	47 - 54
7	Preparado conforme al ejemplo 1, pero 6,5 % Pd. Tratado durante 4 horas con aire y 60 horas con N ₂ , a 170°C	Aire	170	6	70



-----N O T A-----

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

5 1.- Procedimiento de fabricación de acetato de vinilo a partir de etileno, ácido acético y oxígeno molecular o aire en un catalizador portador de paladio con 0,1 a 10% en peso de paladio, obtenido por reducción de una sal de paladio a paladio metálico en presencia de un material de soporte, por reacción de los ma-
10 teriales de partida en la fase gaseosa, caracterizado porque el catalizador portador de paladio es tratado antes del uso durante unas horas con aire y/o nitrógeno.

2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque el material de soportes es ácido silícico.

15 3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 2, caracterizado porque la reducción de la sal de paladio fué realizada con formiato alcalino/ácido fórmico.

20 4.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el catalizador portador de paladio fué preparado por impregnación del ácido silícico con una solución acuosa de sal de paladio mezclada con lejía alcalina hasta la turbidez incipiente, por secado, por introducción de la
25 masa seca en solución de formiato alcalino caliente a unos 60° hasta 90°C y graduada con ácido fórmico en pH = 6, por alcalinización de la mezcla con lejía alcalina hasta pH 8 - 9, decantación del líquido, lavado con agua, secado y por tratamiento del ácido silícico conteniendo paladio durante unas horas con nitrógeno y



eventualmente con aire a temperaturas entre 150° y 200° C y a presiones entre 1 y 10 atm. abs.

5.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ACETATO DE VINILO.

Tal como se describe y reivindica en la presente

- 5 Memoria Descriptiva, que consta de doce hojas escritas a maquina por una sola cara.

Madrid, 1 ABR. 1966

Lejendy