

328400



25 JUN

328400

MEMORIA DESCRIPTIVA  
de una Patente de Invención a nombre de:  
KNAPSACK AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-  
lidad alemana, domiciliada en 5033  
KNAPSACK BEI KÖLN (Alemania); por: "PRO-  
CEDIMIENTO DE FABRICACION DE ACETATO DE  
VINILO".

.....o0000o.....

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 de soporte que contiene paladio metálico o una sal  
de metales alcalinos, por ejemplo acetato alcalino o alcalino-  
5 térreo.

Es conocido el fabricar por catalizadores de sopor-  
te acetato de vinilo por reacción de las citadas materias de  
partida a temperaturas entre 120° y 250° C, de preferencia 150°  
10 y 200° C, y a presiones entre 1 y 10 atm. abs., en donde dichos  
catalizadores o contienen paladio puro o paladio así como otros  
metales del 8° grupo del sistema periódico en combinación con



aquellos elementos, que por cambio de valencia están en condiciones de oxidar por conducto intermediario los metales del 8º grupo al estado iónico. Esta clase de contactos, teniendo en cuenta su alto precio debido al contenido bastante elevado en metales nobles, no tiene a veces ningún rendimiento satisfactorio de tiempo y capacidad, que por sí solo pudiese justificar un uso económico. La estabilidad de estos contactos deja asimismo bastante que desear en un trabajo prolongado.

La memoria de patente belga 648.814 describe un procedimiento de fabricación, principalmente, de acetato de vinilo por reacción en la fase gaseosa de etileno, oxígeno y ácido acético en presencia de un catalizador de soporte de paladio, preferentemente con alúmina como soporte, que contiene acetatos de metales alcalinos o alcalinotérreos. Los acetatos de, por ejemplo, Li, Na, K, Mg y Ca se agregan en cantidades del 1 al 20 % en peso, calculado con relación al peso del soporte. Según el ejemplo lb de esta memoria de patente se emplea un catalizador con 2 % en peso de Pd (reducción de PdCl<sub>2</sub> con hidrazina) y 1 % en peso de acetato de litio. Se obtienen 47,5 g de acetato de vinilo por litro de catalizador y hora. Anadiendo 20 % en peso de acetato de litio conforme al ejemplo lc, se obtienen 57,3 g de acetato de vinilo/l . h.

La memoria de patente belga 638.489 describe también un procedimiento de fabricación de ésteres vinílicos de ácidos grasos por catalizadores de soporte, que contienen paladio, platino, rodio,



rutenio o iridio y que están activados por cobre, plata, cinc, cadmio, estaño, plomo, cromo, molibdeno, volframio, hierro, cobalto o níquel. En particular el ejemplo 1 se refiere ahí a la fabricación de acetato de vinilo en un contacto de carbón activo

5. Pd-Cu, obtenido por reducción de  $\text{PdCl}_2$  y  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  con hidrógeno en presencia de carbón activo, el cual contacto contiene 8,66 % en peso Pd y 5,45 % en peso Cu. Este contacto muy caro debido a su elevado contenido Pd sólo permite alcanzar un rendimiento de tiempo y capacidad de 23 g de acetato de vinilo por litro de contacto y hora, como puede calcularse fácilmente.
- 10.

Ahora se ha hallado sorprendentemente un procedimiento de fabricación de acetato de vinilo a partir de etileno, ácido acético y oxígeno molecular o aire en la fase gaseosa por un catalizador de soporte que contiene paladio y un formiato o acetato alcalino, el cual está caracterizado porque el catalizador de soporte está activado por oro metálico. Este catalizador de soporte puede contener 0,1 a 6,0, de preferencia 0,5 a 2,0 % en peso de paladio, 0,01 a 1,0, de preferencia 0,03 a 0,1 % en peso de oro y 1 a 20, de preferencia como un 2% en peso de formiato o acetato alcalino.

20.

El catalizador de soporte conteniendo paladio y oro es obtenido aquí convenientemente por reducción de una sal de paladio y una sal de oro, o de un compuesto complejo de oro, al estado de paladio metálico y oro metálico en presencia de un material de soporte. Como agente de reducción puede servir



para este hidrato de hidrazina, formiato alcalino/ácido fórmico, boranato sódico, hidroquinona o hidrógeno. El material de soporte puede ser, principalmente, ácido silícico o también óxido o silicato de aluminio, fosfato de aluminio, piedra pómez, amianto o carbón activo.

5 A unos contenidos tan bajos como 1 % en peso Pd y 0,04 % en peso Au - por lo cual se mantiene bajo el precio -, el catalizador sugerido por el invento permite alcanzar ya rendimientos de contacto o de tiempo y capacidad de 50 g de acetato de vinilo por litro de catalizador y hora, y dado que la densidad específica del catalizador sugerido por el invento no es más que de 0,39 kg/l, resulta de ahí una producción horaria de acetato de vinilo, referido a 1 g Pd, de 12,8 g. La capacidad de producción alcanzada aquí de acetato de vinilo por cada 1 g de Pd y hora es considerablemente mayor que la de otros procedimientos ; esto representa un gran avance técnico. La capacidad del contacto permanece constante durante largo tiempo.

10 La preparación corriente de estos contactos es en sí ya conocida : uno de los conocidos soportes de contacto se impregna de una solución acuosa de una sal de paladio, por ejemplo PdCl<sub>2</sub>, Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, así como de una sal de oro, por ejemplo AuCl<sub>3</sub> o ácido tetracloroaurico (III) (H[AuCl<sub>4</sub>].7.4H<sub>2</sub>O), y se concentra la mezcla por evaporación a sequedad. La masa se introduce luego en una solución acuosa que contiene un agente de reducción apropiado, por ejemplo hidrazina, que está en con-



diciones de reducir a estado metálico, tanto las sales de paladio como las de oro. Una vez terminada la reducción se separa la masa de contacto del líquido por filtraje y se lava con agua.

5 Si para la reducción se han empleado agentes de reducción libres de álcali, como por ejemplo hidrazina, se impregna ahora el contacto convenientemente con una solución de acetato de sodio aproximadamente al 10%. También se pueden emplear formiatos o acetatos de litio o potasio. Seguidamente se  
10 seca el contacto y está entonces a punto de uso. Si se prescinde de esta medida se consiguen entonces, a pesar de la dotación de oro, en lugar de, por ejemplo 50 g o - como se verá más adelante- incluso 90 hasta 120 g de acetato de vinilo/litro de contacto . hora, unos rendimientos de contacto considerablemente menores, por ejemplo, de sólo 15 g de acetato de vinilo/  
15 litro contacto . hora. Los contactos que son reducidos con formiato sódico/ácido fórmico, también son activos sin adición de acetato sódico.

Los materiales para soporte deben tener en general una superficie activa entre 50 y 400 m<sup>2</sup>/g. Como soporte del contacto se utiliza de preferencia ácido silícico con una superficie activa según BET, por ejemplo de 180 m<sup>2</sup>/g y una densidad específica, por ejemplo de 0,39 kg/l. El ácido silícico debe ser  
20 preferido a otros soportes de contacto, tales como silicatos o también óxido de aluminio, dado que es totalmente resistente  
25 al ácido acético existente en el gas de la reacción.



Un contacto preparado en la forma descrita se echa en un tubo de reacción de 25 mm de diámetro interior. A temperaturas entre 150 a 220°C, de preferencia 170 a 195°C y a presiones entre 1 y 10 ata se hace pasar por aquél una mezcla, que queda fuera de los límites de explosión, por ejemplo de 50 % en volumen de etileno, 30 % en volumen de aire y 20 % en volumen de vapor de ácido acético. En estas condiciones y con un catalizador que sólo contiene 1 % en peso Pd y 0,04 % en peso de oro además de 1 a 20, de preferencia aprox. 1 a 4 % en peso de acetato alcalino sobre un soporte de ácido silícico, se consigue a una presión de régimen de 6 ata un rendimiento de tiempo-capacidad de 50 g/l · h de acetato de vinilo. Por el contrario, con un catalizador preparado de la misma manera pero con 4 % en peso Pd sin adición de oro se obtiene, después de la activación con aire y nitrógeno a 170°C, un rendimiento de tiempo-capacidad de sólo 22 g/l · h de acetato de vinilo y, cargando el mismo contacto con una mezcla de etileno, ácido acético y oxígeno en ausencia de nitrógeno, ninguna cantidad apreciable de acetato de vinilo. Como se demuestra en el ejemplo 3, es innecesaria una activación del catalizador de soporte de paladio-oro sugerido por el invento con aire y/o nitrógeno a 170°C.

El invento se refiere además a un procedimiento de fabricación de acetato de vinilo a partir de etileno, ácido acético y oxígeno molecular o aire en la fase gaseosa aplicado



a un catalizador de soporte que contiene paladio metálico y una sal de metales alcalinos, el cual está activado por oro metálico, y en el que este catalizador de soporte contiene 1 a 60, de preferencia 10 a 50% atómico de oro, calculado sobre los átomos-gramo de paladio más oro.

Frente al método descrito anteriormente ha resultado luego, sorprendentemente, que el porcentaje preferente de la dotación de oro no está limitado a 0,01 a 1,0, sobre todo 0,03 a 0,1 % en peso de oro, sino que también con contenidos de más del 1,0 hasta 10 % en peso de oro se consiguen rendimientos muy altos de tiempo-capacidad en acetato de vinilo. Un catalizador de soporte que contiene 0,1 a 6,0, de preferencia 0,5 a 2,0 % en peso de paladio, más de 1,0 hasta 10 % en peso de oro y 1 a 20 % en peso, de preferencia hasta aprox. 5 % en peso, de metal alcalino en forma de una sal de metal alcalino, por ejemplo del formiato o acetato, está por tanto igualmente indicado para el procedimiento sugerido por el invento. Por lo demás, el catalizador de soporte conteniendo paladio y oro se prepara, no obstante, asimismo por reducción de una sal de paladio y una sal de oro, o bien de un compuesto complejo de oro al estado de paladio metálico y oro metálico en presencia de un material de soporte.

El presente invento concierne finalmente a un procedimiento de preparación de acetato de vinilo a partir de etileno, ácido acético y oxígeno molecular o aire en la fase gaseosa aplicado a un catalizador de soporte conteniendo paladio metálico, oro



metálico y acetato alcalino, en el que este catalizador contiene de preferencia mezclas de bajo punto de fusión de acetato de sodio y/o de potasio y/o de rubidio y/o de cesio.

5 En general el catalizador de soporte puede contener 0,1 a 6, de preferencia 0,2 a 2 % en peso de paladio, 0,01 a 10, de preferencia 0,1 a 1 % en peso de oro y 0,5 a 5 % en peso de sodio y/o potasio y/o rubidio y/o cesio en forma de acetatos.

10 Una forma particular de realización del invento consiste en que el catalizador de soporte contiene mezclas eutécticas de por lo nos 2 de los mencionados acetatos alcalinos. Este catalizador puede contener de preferencia acetato de sodio y de potasio en la relación molar de 1:1 aproximadamente. El material de soporte puede ser otra vez especialmente ácido silícico ( $\text{SiO}_2$ ) o también óxido de aluminio, silicato de aluminio, fosfato de aluminio,  
15 piedra pómez, amianto o carbón activo.

Se ha descubierto sorprendentemente que el rendimiento de tiempo-capacidad en la preparación de acetato de vinilo, y muy particularmente la vida útil del catalizador de soporte hasta la regeneración, pueden aumentarse en forma considerable, si  
20 se impregna el catalizador, no con la solución de un solo acetato alcalino, sino con la solución de mezclas de distintos acetatos de los metales Na, K, Rb ó Cs.

El bajo punto de fusión de las mencionadas mezclas de acetato alcalino tiene evidentemente cierta influencia en la actividad, en cuyo caso un punto de fusión más bajo de la mezcla  
25



supone mayor rendimiento de tiempo-capacidad y/o mayor duración del catalizador. Un efecto particularmente ventajoso tenía, por ejemplo una mezcla eutéctica (punto de fusión 210°C) de acetato potásico (punto de fusión 292°C) y acetato sódico (punto de fusión 324°C).

Una mejora del rendimiento de tiempo-capacidad así como el aumento de la vida útil de los catalizadores impregnados de esta manera son de gran importancia económica. Este efecto se explica en los dos ejemplos últimamente citados.

En los ejemplos siguientes se explica, tanto la preparación del contacto como su aplicación en la forma sugerida por el invento.

#### EJEMPLO 1

1 kg de cordones de ácido silícico de 3 mm de diámetro se mezcla con una solución acuosa que contiene 10 g Pd en forma de PdCl<sub>2</sub> y 0,4 g Au en forma de H [AuCl<sub>4</sub>] y se impregna a fondo. Bajo remoción simultánea se secan seguidamente y la masa seca se introduce lentamente en una solución que contiene aprox. 3 % de hidrato de hidrazina, a unos 40° C. Se produce una inmediata reducción del cloruro de paladio y del ácido auroclorhídrico desprendiéndose al mismo tiempo nitrógeno. Cuando ha terminado la reducción se vierte el agua que queda encima, se lava con agua destilada y el contacto todavía húmedo se echa en una solución de acetato sódico del 10% aproximadamente. Después de decantar el



exceso de solución de acetato sódico se seca el contacto en vacío a unos 60°C. Este catalizador preparado de la forma descrita contiene como un 1% Pd junto a 0,04% Au y 1,8% Na en forma de  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . La superficie según BET ascendía a 69  $\text{m}^2/\text{g}$ .

5 EJEMPLO 2

En un tubo de acero al cromoníquel 18/8 de 25 mm de diámetro interior, dentro del cual 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 la temperatura, se echan 400 cc de la masa de contacto descrita en el ejemplo 1, y regulando la temperatura del tubo se conservan en un baño de líquido a 170°C. Por el tubo vertical se hace pasar a una presión de 6 ata una mezcla gaseosa compuesta de 90 Nl  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 50 Nl de aire y 100 g de ácido acético. De la mezcla gaseosa que sale del tubo de reacción se condensan por enfriamiento hasta -70°C las porciones condensables, y se analizan por destilación. Los rendimientos de tiempo y capacidad ascienden al principio a 44 g, y después de transcurrir 4 horas se mantienen constantes en 50 g de acetato de vinilo/l contacto . h.

20 EJEMPLO 3

El catalizador del ejemplo 1 se emplea de acuerdo con la prescripción del ejemplo 2, pero sometiénolo todavía a un tra-



tamiento posterior "de activación" de dos horas con aire a 170° C, y a continuación todavía con nitrógeno, antes de gasearlo con la mezcla de etileno/ácido acético/aire. Los rendimientos de tiempo y capacidad son al principio de 4l, luego se mantienen constantes en 47 g de acetato de vinilo/l contacto . h.

EJEMPLO 4

1 kg de un soporte de ácido silícico en forma de bolas de 4 mm de diámetro se mezcla con una solución acuosa que contiene 8 g Pd en forma de PdCl<sub>2</sub> y 3 g Au en forma de H [AuCl<sub>4</sub>], y se le impregna a fondo. Bajo remoción simultánea se seca seguidamente al objeto de conseguir una distribución uniforme de las sales de metal noble sobre el soporte, y la masa seca se introduce lentamente a 40° C en una solución del 4 al 5 % de hidrato de hidrazina. Una vez terminada la reducción de los compuestos de metal noble se vierte el líquido que queda por encima, se lava a fondo con agua destilada, y el contacto todavía húmedo se introduce en una solución al 11,9 % de acetato potásico. Después de decantar el exceso de solución de acetato potásico se seca el contacto en vacío a 60° C. Este contacto preparado de esta manera contiene aproximadamente 0,8 % Pd junto a 0,3 % Au y 2,5%K en forma de CH<sub>3</sub>COOK.

350 cc de la masa de contacto se echan en un tubo de acero al cromoníquel 18/8 de 25 mm de diámetro interior, dentro del cual 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 regulando la temperatura del tubo se conservan en 170° C. Por el tubo vertical se hace pasar a una presión de 6 ata una mezcla gaseosa consistente en 90 Nl de etileno, 65 Nl de aire y 120 g de ácido acético. De la mezcla gaseosa que sale del tubo de reacción se condensan por enfriamiento hasta -70° C las porciones condensables, y se analizan por destilación. Los rendimientos de tiempo y capacidad ascienden hasta 106 g de acetato de vinilo/l contacto . h, y en el curso de 19 días de servicio bajan hasta 90 g de acetato de vinilo/l contacto . h. El promedio de disminución diaria de capacidad resulta en 0,84 g de acetato de vinilo/l contacto . h.

EJEMPLO 5

Con un catalizador preparado del modo descrito en el ejemplo 4, pero impregnado con una solución al 8,1 % de acetato de litio en lugar de acetato potásico, se consiguen en las mismas condiciones de reacción unos rendimientos de tiempo y capacidad de hasta 87 g de acetato de vinilo/l contacto . h. El catalizador contiene aproximadamente 0,8 % Pd, 0,3 % Au y como 1 % Li en forma de  $\text{CH}_3\text{COOLi}$ . Después de 15 días de servicio la capacidad disminuye aproximadamente hasta 46 g de acetato de vinilo/l contacto . h. La disminución diaria media de capacidad se calcula en 2,73 g de acetato de vinilo/l contacto . h.

25 J



EJEMPLO 6

1 kg de cordones de ácido silícico de 3 mm de diámetro se mezclan con una solución acuosa que contiene 10 g Pd en forma de  $\text{PdCl}_2$  y 12,7 g Au en forma de  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  y se impregna a fondo. Bajo remoción simultánea se seca seguidamente con el fin de conseguir una distribución uniforme de las sales de metal noble sobre el soporte. La masa seca se introduce lentamente a  $40^\circ \text{C}$  en una solución de hidrato de hidrazina al 3 %. Se produce una inmediata reducción del cloruro de paladio y del ácido auroclorhídrico desprendiéndose al mismo tiempo nitrógeno. Una vez terminada la reducción se vierte el agua que queda encima, se lava con agua destilada y el contacto todavía húmedo se introduce en una solución de acetato sódico al 10 % aproximadamente. Después de decantar el exceso de solución de ácido sódico se seca el contacto en vacío a unos  $60^\circ \text{C}$ . Este catalizador preparado del modo descrito contiene aproximadamente 1 % en peso Pd junto a 1,27 % en peso Au y 1,8 % en peso Na en forma de  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . El contenido en oro del catalizador calculado sobre los átomos-gramo de paladio más oro, es de un 40 % atómico. Este catalizador está dispuesto para el uso sin ningún tratamiento posterior. 350 cc de la masa de contacto preparada del modo señalado se echan en un tubo de acero al cromo-níquel 18/8 de 25 mm de diámetro interior, dentro del cual se encuentra un núcleo tubular del mismo material y de 14 mm de diámetro exterior para el alojamiento de resistencias térmicas destinadas a medir la temperatura, y regulando la



temperatura del tubo se conservan en 170° C. Por el tubo vertical se hace pasar a una presión de 6 ata una mezcla gaseosa compuesta de 120 g de ácido acético, 90 Nl de etileno y 65 Nl de aire. De la mezcla gaseosa que sale del tubo de reacción se condensan por enfriamiento hasta -70° C las porciones condensables, y se analizan por destilación. Los rendimientos de tiempo y capacidad en este contacto son al principio de 83 g, y en el transcurso de 24 horas aumentan hasta un punto constante de 105 a 110 g de acetato de vinilo/l contacto . h. Después de un período de servicio de 200 horas no se aprecia ya prácticamente ninguna disminución de la actividad del contacto.

EJEMPLO 7

Con un catalizador que contiene 1 % en peso de paladio y 0,79 % en peso de oro (equivalente a 30 % atómico de oro, calculado sobre los átomos-gramo de ambos metales nobles) y que se prepara del modo descrito en el ejemplo 6, se obtienen en las mismas condiciones del ejemplo 6, 120 g de acetato de vinilo/l catalizador . h.

EJEMPLO 8

Con un catalizador que contiene 1 % en peso de paladio y 1,84 % en peso de oro (equivalente a 50 % atómico de oro, calculado sobre los átomos-gramo de ambos metales nobles) y que se prepara



25 Ju

ra del modo descrito en el ejemplo 6, se obtienen en las mismas condiciones del ejemplo 6, 91 a 93 g de acetato de vinilo/l catalizador . h.

EJEMPLO 9

5                   1 kg de un soporte de ácido silícico en forma de bolas de 4 mm de diámetro fué impregnado con una solución acuosa que contenía 8 g de Pd en forma de PdCl<sub>2</sub> y 3 g Au en forma de H [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> y secado bajo remoción simultánea, con el fin de conseguir una distribución uniforme de los compuestos de metal noble

10 sobre el soporte. La masa seca se introdujo lentamente a 40° C en una solución de hidrato de hidrazina del 4 al 5 %. Una vez terminada la reducción de los compuestos de metal noble se vertió el líquido que quedaba encima, se lavó detenidamente con agua destilada y el contacto todavía húmedo se echó en una solución

15 de acetato sódico al 10 % aproximadamente. Después de decantar el exceso de solución de acetato sódico se secó el contacto en vacío a 60° C. Este catalizador obtenido del modo descrito contenía aproximadamente 0,8 % en peso Pd y 0,3 % en peso Au así como aproximadamente 1,8 % en peso Na en forma de CH<sub>3</sub>COONa.

20                   En un tubo de acero al cromoniquel 18/8 de 25 mm de diámetro interior, dentro del cual se encontraba 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, se echaron 350 cc de la masa de contacto y se



conservaron a 170° C regulando la temperatura del tubo. Por el tubo vertical se hizo pasar a una presión de 6 ata una mezcla gaseosa compuesta de 120 g de ácido acético, 90 Nl de etileno y 65 Nl de aire. De la mezcla gaseosa que salía del tubo de reacción se condensaron por enfriamiento hasta -70° C las porciones condensables, y se analizaron por destilación. Los rendimientos de tiempo y capacidad de este contacto eran al principio de 83 g, y en el curso de 24 horas subieron hasta 110 g de acetato de vinilo/l contacto . h, para disminuir en el curso de 17 días de servicio hasta una capacidad de 70 g de acetato de vinilo/l contacto . h. La merma media diaria de capacidad se calculó en 2,35 g de acetato de vinilo/l contacto . h.

EJEMPLO 10

Con un catalizador preparado del modo descrito en el ejemplo 9, pero impregnado no con una solución de acetato sódico al 10 %, sino con una solución de acetato sódico-potásico al 11. % (relación molar  $\text{CH}_3\text{COOK} : \text{CH}_3\text{COONa} = 1 : 1$ ) se obtuvieron en las mismas condiciones unos rendimientos de tiempo y capacidad de hasta 116 g de acetato de vinilo/l contacto . h. El catalizador contenía aproximadamente 0,8 % Pd ; 0,3 % Au ; 0,8 % Na en forma de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  y 1,5 % K en forma de  $\text{CH}_3\text{COOK}$ . Estos catalizadores se distinguían por una vida útil particularmente larga. Después de un período de servicio de 52 días, el rendimiento del contacto seguía siendo todavía de 110 g acetato de vinilo/l contacto . h.



La merma diaria media de capacidad se calculó solamente en 0,12 g de acetato de vinilo/l contacto . h.

EJEMPLO 11

Un tipo de contacto preparado con arreglo al ejemplo 9  
5 conteniendo 0,8 % Pd y 0,3 % Au, que había sido impregnado poste-  
riormente con una solución de acetato potásico-sódico al 11 %  
(relación molar  $\text{CH}_3\text{COONa} : \text{CH}_3\text{COOK} = 1 : 1$ ) y que por lo tanto  
contenía aproximadamente 0,8 % Na en forma de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  y aproxi-  
madamente 1,5 % K en forma de  $\text{CH}_3\text{COOK}$ , alcanzó capacidades has-  
10 ta 146 g de acetato de vinilo/l contacto . h. Después de 18 días  
de servicio este catalizador no acusó ninguna disminución apre-  
ciable del rendimiento de tiempo y capacidad. Con el mismo ca-  
talizador, pero sin impregnarlo con acetato alcalino, se consi-  
guieron solamente pequeños rendimientos de tiempo y capacidad de  
15 10 a 20 g de acetato de vinilo/l contacto . h.

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

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Procedimiento de fabricación de acetato de vinilo a  
partir de etileno, ácido acético y oxígeno molecular o aire en la  
20 fase gaseosa, en un catalizador de soporte que contiene paladio  
metálico y una sal de metales alcalinos, por ejemplo formiato o



acetato alcalino , caracterizado porque el catalizador de soporte está activado con oro metálico.

2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque el catalizador de soporte contiene 0,1 a 6,0, de preferencia 0,5 a 2,0 % en peso de paladio, 0,01 a 1,0, de preferencia 0,03 a 0,1 % en peso de oro y 1 a 20, de preferencia aproximadamente 2 % en peso de formiato o acetato alcalino.

3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el catalizador de soporte contiene 1 a 60, de preferencia 10 a 50 % atómico de oro, calculado sobre los átomos-gramo de paladio más oro.

4.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el catalizador de soporte contiene 0,1 a 6,0, de preferencia 0,5 a 2,0 % en peso de paladio, más del 1,0 al 10 % en peso de oro, y 1 a 20 % en peso, de preferencia aproximadamente hasta 5 % en peso de metal alcalino en forma de una sal de metal alcalino, por ejemplo de formiato o acetato.

5.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el catalizador de soporte contiene mezclas de bajo punto de fusión de acetato de sodio y/o de potasio y/o de rubidio y/o de cesio.

6.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el catalizador de soporte contiene 0,1 a 6, de preferencia 0,2 a 2 % en peso de paladio, 0,01 a 10,

328400



de preferencia 0,1 a 1 % en peso de oro y 0,5 a 5 % en peso de sodio y/o potasio y/o rubidio y/o cesio en forma de acetatos.

7.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el catalizador de soporte contiene mezclas eutécticas de por lo menos 2 de los citados acetatos alcalinos.

8.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el catalizador de soporte contiene acetato sódico y potásico en la relación molar de 1 : 1 aproximadamente.

9.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el catalizador de soporte conteniendo paladio y oro fué preparado por reducción de una sal de paladio y una sal de oro, o bien de un compuesto complejo de oro, al estado de oro metálico y de paladio metálico en presencia de un material de soporte.

10.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque la reducción se llevó a cabo con hidrato de hidrazina, formiato alcalino/ácido fórmico, boranato sódico, hidroquinona o hidrógeno.

11.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el material de soporte es, principalmente, ácido silícico ( $\text{SiO}_2$ ) o también óxido de aluminio, silicato de aluminio, fosfato de aluminio, piedra pómez, amianto o carbón activo.



12.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ACETATO DE VINILO.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 JUN. 1966

*LeGrand*