



331874

PATENTE DE INVENCION

a favor de:

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

"PROCEDIMIENTO PARA LA TRANSFORMACION POR OXIDACION DE OLEFINAS EN FASE LIQUIDA EN PRESENCIA DE UNA SOLUCION DE CATALIZADOR QUE CONTIENE SALES DE PALADIO".

- - - - -

Memoria descriptiva

5 Como es sabido, las olefinas pueden ser transformadas por oxidación en una serie de productos valiosos en presencia de soluciones de catalizador que contienen sales de paladio, como por ejemplo cloruro de paladio, de un compuesto hidroxilo, como por ejemplo agua o ácido acético, y oxígeno. Son particularmente importantes, entre tales procedimientos, los destinados a la obtención de acetaldehído, acetona y respectivamente metil etilcetona partiendo de etileno, propileno y respectivamente butileno así como de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, como acetato de vinilo, partiendo de etileno. Según las opiniones hasta 10 aquí sustentadas, el efecto de la sal de paladio en tales procedimientos de oxidación se basa en que con una olefina, como por ejemplo etileno, for-



15 forma un compuesto complejo que reacciona a su vez con un compuesto hidroxilo, como por ejemplo agua o ácido acético, formando acetaldehído y respectivamente acetato de vinilo. En general, la ejecución industrial de dichos procedimientos de oxidación se verifica con empleo de oxígeno molecular o de aire en presencia de una sal II de cobre, como por ejemplo II-cloruro de cobre, que devuelve a la fase bivalente capaz de reacción el paladio reducido a metal en la transformación, mientras que el oxígeno vuelve a oxidar en la sal II de cobre la sal I de cobre que se forma entonces.

20 Ahora bien, se ha comprobado que se puede reforzar el efecto de una sal de paladio suspendiendo en la solución de catalizador que contiene la sal de paladio una materia sólida químicamente indiferente y en forma de polvo fino.

25 Como materias sólidas son de considerar los materiales que se emplean en general como soportes de catalizadores o contactos, como por ejemplo carbón activo, carburo de silicio, óxidos y silicatos metálicos naturales o sintéticos, como por ejemplo ácido silícico, óxido de aluminio, piedra pómez, caolín, asbesto, permutita y espinela. La materia sólida finamente pulverizada es añadida en cantidades de 20 a 400 partes en peso por parte en peso de sal de paladio y suspendida en la solución de reacción. Al propio tiempo, es conveniente calcular la cantidad de líquido o de disolvente de modo que la mezcla con la materia sólida quede bien agitable. La temperatura de reacción puede ser de 20 a 200°C. La presión puede ser de 0 a 100 atmósferas relativas.

35 Por sales de paladio se entienden, por ejemplo, los cloruros, los sulfatos, los acetatos y los propionatos del paladio, empleándose con preferencia el cloruro de paladio. La concentración de la sal de paladio en la solución de reacción está comprendida entre 10 mg/l y la concentración de saturación.

40 Las olefinas adecuadas contienen de 2 a 6 átomos de carbono, pudiéndose emplear, por ejemplo, etileno, propileno, buteno-1 y ciclohexeno.

Como disolventes son de considerar los compuestos hidroxilo, como por ejemplo el agua, el ácido acético, el ácido propiónico y el ácido butírico. Como medios oxidantes sirven el oxígeno o el aire.

45 Las condiciones de la reacción son iguales a las condiciones corrientemente empleadas para la transformación por oxidación de olefinas en pre-



sencia de catalizadores de paladio.

La ventaja del procedimiento de la invención sobre los procedimientos hasta aquí conocidos consiste, ante todo, en que la cantidad de sal de paladio para emplear, y por tanto las pérdidas de metales nobles que no son prácticamente apenas de evitar, quedan reducidas fuertemente. Además, por ejemplo, mediante el recurso de la invención, se obtiene una cantidad de acetato de vinilo más de 20 veces superior, o de acetaldehído más de 30 veces superior.

55

Ejemplo 1 (Ejemplo comparativo)

Se carga un autoclave de un contenido de 1 l., revestido interiormente de titanio, con 200 ml. de ácido acético glacial y 0,14 g de cloruro de paladio. Luego, se introducen a presión etileno y aire, cada uno a una presión de 30 atmósferas relativas, y se pone en funcionamiento el dispositivo agitador y el calentamiento. Una vez alcanzada una temperatura de 150°C., se deja enfriar. Luego, se prepara por destilación la mezcla de reacción y se analiza. Se obtienen 1 g de acetato de vinilo y menos de 0,01 g de acetaldehído, lo cual corresponde a una transformación de oxígeno del 3% aproximadamente.

65

Ejemplo 2

En las condiciones indicadas en el Ejemplo 1, se añaden varias materias sólidas en forma finamente pulverizada y en cantidad variable, siendo siempre de 0,14 g la cantidad de cloruro de paladio. Se obtuvieron los siguientes resultados:

70

Materia sólida	Productos de reacción		Transformación de oxígeno
	Acetato de vinilo	Cantidad de acetaldehído	
5 g de carbón activo	12,2 g	0,7 g	35% aprox.
10 g de carbón activo	13,1 g	1,1 g	40% aprox.
25 g de carbón activo	18,1 g	2,5 g	60% aprox.
30 g de carbón activo	21,5 g	2,2 g	67% aprox.
10 g de piedra pómez	8,6 g	0,4 g	24% aprox.
20 g de piedra pómez	14,7 g	1,1 g	44% aprox.
20 g de carburo de silicio	15,9 g	0,9 g	45% aprox.

80



Ejemplo 3 (Ejemplo comparativo)

85 Se carga un autoclave esmaltado con agitador, de una capacidad de 3,3 l., con 980 ml de agua, 20 ml. de ácido clorhídrico concentrado y 0,7 g de cloruro de paladio. Después de introducir
90 etileno a presión de 12 atmósferas relativas y aire a presión de 12 atmósferas relativas, se calienta durante 10 minutos a 115°C. la mezcla agitada de reacción. Se determina analíticamente en el líquido y en el gas de salida el acetaldehído. Se obtienen 0,4 g de acetaldehído, correspondientes a una transformación de oxígeno del 2% aproximadamente.

Ejemplo 4

95 En las condiciones indicadas en el Ejemplo 3, se añaden 60 g de carbón activo. Se forman entonces 8,9 g de acetaldehído, correspondientes a una transformación de oxígeno del 39% aproximadamente.

Ejemplo 5

100 En las condiciones indicadas en el ejemplo 3, se añaden 100 g de carbón activo. Se forman entonces 14,5 g de acetaldehído, correspondientes a una transformación de oxígeno del 64% aproximadamente.

Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 7 de Octubre de 1.965 bajo el número F 47 365 IVb/12o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

105

R E I V I N D I C A C I O N E S

110

1). Procedimiento para la transformación por oxidación de olefinas en fase líquida en presencia de una solución de catalizador que contiene sales de paladio, caracterizado por suspenderse en la solución de reacción de 20 a 400 partes en peso, referidas a 1 parte en peso de sal de paladio, de una materia sólida químicamente indiferente finamente pulverizada.



2). "PROCEDIMIENTO PARA LA TRANSFORMACION POR OXIDACION DE OLEFINAS EN FASE LIQUIDA EN PRESENCIA DE UNA SOLUCION DE CATALIZADOR QUE CONTIENE SALES DE PALADIO".

115

Esta Memoria consta de cinco hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 4 de Octubre de 1.966