



3 3 2 9 5 7

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

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

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES VINILICOS DE ACIDOS CARBOXILICOS".

- - - - -

Memoria descriptiva

La preparación de ésteres vinílicos partiendo de etileno, oxígeno molecular y ácidos carboxílicos en presencia de metales nobles elementales es ya conocida. La realización de este procedimiento en la fase gaseosa, sin embargo, tropieza con dificultades, entre otras cosas a causa de la fácil tendencia del sistema de contacto a reacciones de combustión.

5

Se ha descubierto ahora un procedimiento para la preparación de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos partiendo de etileno, oxígeno molecular y ácidos carboxílicos en fase gaseosa en presencia de un catalizador que, además de un portador inerte, contiene un metal noble elemental del grupo VIII del Sistema Periódico de Mendelejeff, que se caracteriza porque el catalizador contiene sales alcalinotérreas, alcalinas, de

10



zinc o de cadmio de los ácidos oxigenados u oxácidos del fósforo, o sus mezclas.

15 También puede ser adecuado que una determinada zona del catalizador contenga una determinada sal de ácido fosfórico y otra determinada zona del catalizador contenga otra sal de ácido fosfórico como adición. También las concentraciones de las sales de ácido fosfórico pueden ser distintas de una zona a otra.

20 El fósforo combinado se encuentra adecuadamente en el estado pentavalente, preferiblemente como orto-, piro-, y/o meta-fosfato. Pero también pueden emplearse las sales de otros ácidos oxigenados del fósforo, por ejemplo, los fosfitos correspondientes. Una parte solamente, o la totalidad, de los átomos de hidrógeno de los ácidos oxigenados del fósforo pueden estar sustituidos por los metales citados. Por ejemplo, también con
25 una mezcla de fosfato primario y secundario puede conseguirse una buena acción.

La concentración del fósforo combinado en el contacto o catalizador asciende adecuadamente a 0,05 a 5,0, preferiblemente a 0,05 a 2,0% en peso, referida al peso total del contacto.

30 Las sales de los ácidos oxigenados del fósforo pueden llevarse en forma disuelta, ventajosamente en solución acuosa, sobre el catalizador que contiene metal noble, después de lo cual se elimina el disolvente. Pero también pueden formarse primero sobre el catalizador, aplicando sales descomponibles de los mencionados metales, por ejemplo, hidróxidos, carbonatos, acetatos, etc., sobre el portador o sobre el catalizador que ya
35 contiene metal noble y tratando a continuación con los ácidos fosfóricos correspondientes. Esta última forma de proceder es especialmente ventajosa cuando el catalizador debe contener sales, difícilmente solubles en agua o insolubles en agua, de los ácidos oxigenados del fósforo. En lugar del
40 tratamiento con ácidos fosfóricos puede también realizarse de manera en sí conocida la formación de las sales por medio de óxidos de fósforo o de anhídridos de ácido fosfórico o de haluros de ácido fosfórico. Los compuestos halogenados que así se producen se eliminan adecuadamente a continuación del catalizador.

45 A menudo puede ser ventajoso aplicar primero sobre el catalizador que contiene metal noble o sobre el portador exento de metal noble las sa-



les de los metales citados con ácidos oxigenados del fósforo con índice de oxidación más bajo que 5 y tratar a continuación con oxidantes. De esta manera, compuestos de metal noble del grupo VIII pueden actuar eventual-
50 mente de manera oxidante y reducirse con ello al metal noble. También el oxígeno contenido en la mezcla de reacción puede servir como oxidante.

Si el portador del catalizador contiene ya metales alcalinos, meta-
les alcalinotérreos, zinc o cadmio en forma combinada, entonces, por un
tratamiento de este portador del catalizador, por ejemplo, con ácidos oxigenados del fósforo, anhídridos de ácido fosfórico, haluros de ácido fos-
55 fórico, oxihaluros de fósforo, etc., pueden formarse eventualmente, a temperatura aumentada, sales de los ácidos oxigenados del fósforo. Sobre los portadores así previamente tratados se aplica a continuación el metal noble en forma conocida, por ejemplo, por impregnación con una solución de
un compuesto del metal noble y reducción subsiguiente. Los metales nobles
60 se encuentran entonces en el catalizador preferiblemente en forma finamente dividida.

Como metal noble es especialmente apropiado el paladio. Pero también son apropiados el platino, el rutenio, el rodio y el iridio o sus mezclas,
65 entre sí o con paladio. La concentración del metal noble se encuentra en general entre 0,1 y 30, preferiblemente entre 1 y 20% en peso, referida al peso total del catalizador.

El oxígeno molecular puede emplearse en forma pura o, convenientemente, en forma de aire. La reacción se puede llevar a cabo a presión normal, a sobrepresión o a depresión en una zona de temperatura que, como límite inferior, tiene el punto de ebullición del ácido carboxílico a añadir en las
70 condiciones de presión utilizadas y, por arriba, está limitada por la temperatura de descomposición del acetato de vinilo obtenido. Se trabaja adecuadamente a temperaturas que llegan hasta 250°, preferiblemente hasta 150°, en especial hasta 100° por encima del punto de ebullición del ácido carboxílico empleado, en las condiciones de presión utilizadas.
75

Como ácidos carboxílicos se emplean en especial ácidos alifáticos. Son especialmente apropiados el ácido acético, el ácido propiónico y los ácidos n- e iso-butírico, y por tanto los que tienen de dos a cuatro átomos de carbono. Pero también pueden emplearse ácidos carboxílicos superiores, por ejemplo el ácido valeriánico.
80



El etileno puede utilizarse en forma pura o mezclado con gases inertes, por ejemplo, nitrógeno, etano u óxidos de carbono.

85 Como portadores del catalizador pueden emplearse las sustancias porosas conocidas, por ejemplo, carbón, óxidos de aluminio o silicatos de aluminio, gel de sílice, etc.

El tiempo de permanencia de la mezcla gaseosa en el catalizador asciende en general a no más de 100 segundos, preferiblemente a entre 1 y 50 segundos.

90 El procedimiento puede llevarse a cabo de manera discontinua pero, con especial éxito, también de manera continua.

Los participantes en la reacción que, en el curso de ésta no han sido transformados por completo, pueden devolverse ventajosamente, después de su separación de los productos de reacción al ciclo en la zona del contacto. 95 A este respecto, a esta corriente de productos de partida no transformados puede añadirse, antes de su introducción en la zona de reacción, una corriente de material de partida fresco.

El empleo simultáneo, de acuerdo con el invento, de sales alcalinas, alcalinotérreas, de zinc o de cadmio de ácidos oxigenados del fósforo en 100 los catalizadores de metal noble se caracteriza en especial porque el rendimiento de estos catalizadores se aumenta considerablemente y se evita al mismo tiempo la formación de productos secundarios, por ejemplo, óxidos de carbono. El catalizador no muestra prácticamente tendencia a la formación de las denominadas zonas calientes que se producen por la combustión de 105 compuestos hidrocarbonados. Por otra parte, la adición de las sales de ácido fosfórico puede realizarse ventajosamente durante la regeneración del catalizador gastado o que ha cedido en su actividad, lo cual por ejemplo, puede suceder en el tratamiento con agentes oxidantes a temperatura aumentada.

Ejemplo 1

110 a) Sobre 300 ml. de un catalizador que contiene óxido de aluminio (en forma de bolas con un diámetro de 4 mm.) como material de soporte, 2% en peso de paladio y 2% en peso de Na_2HPO_4 y que está dispuesto en un tubo de reacción caldeable de un diámetro de 20 mm. se dirigen, a 130° de temperatura del catalizador y a presión atmosférica, por hora, 2,9 moles de etileno, 0,5 115 moles de oxígeno y 1 mol de vapores de ácido acético. La mezcla gaseosa que



sale del reactor es enfriada y el acetato de vinilo contenido en el condensado que se obtiene es separado por destilación de ácido acético no transformado.

120 El rendimiento del catalizador asciende a 80 gr. de acetato de vinilo por litro de catalizador por hora; 4% del etileno empleado se quema a óxidos de carbono. Los materiales que no se han transformado, etileno, oxígeno y ácido acético, después de añadir materiales de partida frescos, se devuelven al ciclo de la zona de contacto, una vez que una parte de los óxidos de carbono formados ha sido separada por lavado desde la mezcla gaseosa en circulación.

125

Ensayo comparativo

b) Si, en condiciones de ensayo por lo demás iguales a las citadas en a) la vinilación en la fase gaseosa se realiza en presencia de un catalizador que no contiene sal de ácido fosfórico, la temperatura del contacto, después de un corto tiempo de reacción (unos 45 min.) sube al cabo de pocos segundos a más de 300°C., formándose prácticamente sólo óxidos de carbono.

130

Ejemplo 2

135 En un tubo de reacción caldeable cargado con 350 ml de catalizador, con un diámetro de 25 mm., se conducen por hora, a una temperatura de catalizador de 180° y una presión de 5 atmósferas manométricas, 80 ls. normales de etileno, 37,5 ls. normales de aire y 2,0 moles de ácido acético en estado gaseoso. El catalizador consiste en barritas de dióxido de silicio (diámetro 2mm., longitud 12 mm) como material portador y contiene 2% en peso de paladio metálico en forma finamente dividida y 3% en peso de pirofosfato de zinc. El rendimiento del catalizador asciende a 52 gr. de acetato de vinilo por litro de catalizador y por hora y el rendimiento referido al etileno empleado, asciende a 90%.

140

Ejemplo 3

145 500 ml de un catalizador que consiste en bolitas de silicato de aluminio de 5 mm. de diámetro con 4% en peso de paladio, 1% en peso de platino y 5% en peso de fosfato de bario terciario y que está dispuesto en un tubo de reacción caldeable (diámetro 25 mm), se tratan por hora a 185° de temperatura del catalizador, a presión normal, con un mol de etileno, 0,5 moles de oxígeno, y 1,5 moles de ácido isobutírico en estado de vapor. La mezcla gaseosa caliente que abandona la zona de reacción es enfriada a temperatura

150



31 JUL. 1967

ambiente. Además de 0,12 moles/hora de isobutirato de vinilo se forman 0,03 moles/hora de acetona y 0,01 moles/hora de dióxido de carbono.

Ejemplo 4

155 En un tubo de reacción caldeable cargado con 300 ml. de catalizador, con un diámetro de 25 mm., se conducen por hora, a una temperatura del catalizador de 135°C. y a presión atmosférica, 2,8 moles de etileno, 0,6 moles de oxígeno y 1 mol de vapores de ácido acético. El catalizador consiste en bolitas de óxido de aluminio de un diámetro de 4 mm. como material portador y contiene 2% en peso de paladio metálico finamente dividido y 2,2%
160 en peso de KH_2PO_4 . Después de enfriar la mezcla gaseosa que abandona el reactor, el acetato de vinilo que aparece en el condensado es separado por destilación del ácido acético que no ha reaccionado.

El rendimiento del catalizador asciende por hora y litro de catalizador a 90 gr. de acetato de vinilo. 4,3% del etileno empleado se quema para formar óxidos de carbono.
165

Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 3 de Noviembre de 1.965 bajo el número F 47 582 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.

170

REIVINDICACIONES
=====

175 1). Un procedimiento para la preparación de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos partiendo de etileno, oxígeno molecular y ácidos carboxílicos en la fase gaseosa en presencia de un catalizador que, además de un portador inerte, contiene un metal noble elemental del grupo VIII del Sistema Periódico de Mendelejeff, caracterizado porque el catalizador contiene sales alcalinas, alcalinotérreas, de zinc o de cadmio de los ácidos oxigenados u oxácidos del fósforo, o sus mezclas.

180 2). Un procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque los ácidos oxigenados del fósforo son aquellos en que el fósforo es pentavalente.

3). Un procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado porque se emplean sales ácidas de los ácidos oxigenados del fósforo.



- 185 4). Un procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por-
que la concentración en fósforo combinado en el catalizador asciende a
0,05-5,0, preferiblemente 0,05-2,0% en peso.
- 5). Un procedimiento según las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado por-
que el catalizador contiene paladio en calidad de compuesto de metal noble.
- 190 6). Un procedimiento según las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por-
que la reacción se lleva a cabo a temperaturas que, a lo sumo, se hallan
150°, con preferencia a lo sumo 100°, por encima de la temperatura de ebu-
llición del ácido carboxílico a la presión de trabajo en cada caso.
- 7). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 6), caracterizado porque
como ácidos carboxílicos se emplean ácidos monocarboxílicos alifáticos sa-
turados, en especial los que tienen de dos a cuatro átomos de carbono.
- 195 8). "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES VINILICOS DE ACIDOS CARBO-
XILICOS".

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

Madrid, 31 de Octubre de 1966

A handwritten signature in dark ink, appearing to be a stylized name, located below the typed date.