

335615

M E M O R I A D E S C R I P T I V A
de una PATENTE DE INVENCION a favor de:
KNAPSACK AKTIENGESELLSCHAFT, de nacio-
nalidad alemana, domiciliada en KNAPSACK
BEI KOLN (ALEMANIA), por "PROCEDIMIENTO
DE REGENERACION DE UN CATALIZADOR PARA
LA FABRICACION DE ACETATO DE VINILO".

=====

Es conocida la práctica de fabricar acetato de vinilo a partir de etileno, ácido acético, oxígeno o aire en la fase gaseosa, en catalizadores que están compuestos por soportes tales como gel de sílice, óxido de aluminio, piedra pómez, amianto, 5. carbón activo, etc., y que como constituyente activo contienen paladio metálico, en caso dado en mezcla con elementos activados. En vista del alto precio de los catalizadores es de gran importancia económica que su rendimiento de tiempo y capacidad sea alto y vaya disminuyendo lo más despacio posible. De todos 10. modos es necesario también someter estos contactos de vez en cuando a un proceso de regeneración, después del cual se recuperan los rendimientos inicialmente altos de tiempo y capacidad.

335615



Se ha hallado ahora un procedimiento de regeneración de un catalizador para la fabricación de acetato de vinilo, que contiene como material de soporte paladio metálico y, en caso dado, cobre, plata, oro, rutenio, rodio, osmio, iridio o platino sobre ácido silícico (SiO_2), el cual procedimiento está caracterizado porque el catalizador a regenerar es lavado a fondo con amoníaco acuoso al 1 hasta 25% y luego con agua, impregnado con solución acuosa de acetato alcalino al 1 hasta 30%, de preferencia aproximadamente al 10%, decantado y secado a unos 50°C hasta 70°C y con presión reducida. Al amoníaco acuoso se puede agregar 0,01 a 5% en peso, de preferencia aproximadamente 0,1% en peso, de hidrato de hidracina.

La regeneración sugerida por el invento es muy ventajosa, sobre todo cuando los catalizadores, debido a un período de actividad muy largo, contienen grandes proporciones de productos con contenido en carbono, o si han sido regenerados ya varias veces por cloración a temperatura ambiente seguida de una reducción con hidrato de hidracina. Las combinaciones orgánicas que contaminan el catalizador son insolubles en la mayoría de los disolventes, por ejemplo ácido acético diluido o acetona. Por cloración seguida de una reducción con hidrato de hidracina no pudieron eliminarse por completo estas combinaciones perturbadoras, aun cuando después de semejante tratamiento seguido de un lavado con agua pudieron reconocerse en este agua combinaciones orgánicas cloradas. Con el lavado sugerido por el invento con amoníaco acuoso (solución al 1 a 25% de NH_3 en agua), las combinaciones orgánicas se disuelven sorprendentemente en su mayor parte con un color pardo oscuro en el agua de lavado amoniacal, de lo cual se puede concluir su carácter ácido. Sin embargo, con el fin de evitar incluso pequeñas pérdidas de metal no-



ble, es aconsejable agregar al agua de lavado, además de amoníaco, como ya se ha dicho, todavía un poco de hidracina.

Por las medidas sugeridas por el invento pudieron conseguirse catalizadores, que en estado activo tenían un rendimiento

5. to de tiempo y capacidad a la hora de unos 110 g de acetato de vinilo por litro de contacto, aunque al cabo de un prolongado período de servicio llegaron a rendir, a causa de la total inactividad, tan sólo a lo sumo 5 g de acetato de vinilo por hora y litro de contacto, y de nuevo rendimientos a la hora de hasta
10. 70 g de acetato de vinilo por litro de contacto. Mejor todavía es no dejar que el rendimiento del catalizador disminuya de tal manera, y regenerarlo con amoníaco más frecuentemente, con lo cual se puede casi conservar el elevado rendimiento original.

Ejemplo

15. 1 kg de cordones de ácido silícico de 3 mm de diámetro se mezclaron con una solución acuosa que contenía 10,7 g Pd como PdCl₂ y 9 g Au como H [AuCl₄] y se impregnaron a fondo. A continuación se secaron removiendolos sin parar al objeto de conseguir que las sales de metal noble se distribuyesen con uniformidad en el soporte. La masa seca se introdujo despacio a 40°C
20. en una solución de hidrato de hidracina al 3%. Se produjo una inmediata reducción del cloruro de paladio y del ácido auroclorhídrico con desprendimiento simultáneo de nitrógeno. Una vez terminada la reducción se vertió el agua que quedaba encima, se lavó con agua destilada, y el contacto todavía húmedo se introdujo
25. en una solución de acetato sódico al 10% aproximadamente. Después de la decantación del exceso de solución de acetato sódico se secó el contacto en vacío a unos 60°C. El catalizador obtenido de esta manera contenía 1,03% en peso de Pd junto a un 0,86%
30. en peso de Au y 1,8% en peso de Na en forma de CH₃COONa. El con



- tenido en oro del catalizador, calculado sobre los átomos gramo de paladio más oro, ascendía aproximadamente al 31% atómico. Es te catalizador era apto para el uso sin ningún tratamiento ulte rior. 350 cm³ de la masa de contacto preparada de esta manera se
5. echaron en un tubo de 25 mm de diámetro interior construido con acero al cromo-níquel 18/8, en el que se encontraba un tubo cen tral del mismo material de 14 mm de diámetro exterior destinado a la admisión de resistencias térmicas para la medición de tem peratura, y se conservaron a 170°C regulando la temperatura del
10. tubo. Por el tubo vertical se hizo pasar a la hora, a una pre sión de 6 ata, una mezcla gaseosa compuesta por 120 g de ácido acético, 90 Nl de etileno y 65 Nl de aire. De la mezcla gaseosa procedente de la probeta se extrajeron por condensación las par tes condensables, por enfriamiento hasta -70°C y se analizaron
15. por destilación. Con este catalizador se consiguió un rendimien to de tiempo y capacidad a la hora de 110 a 120 g de acetato de vinilo por litro de contacto.

- Sin embargo, después de un período de servicio de 2 me ses el rendimiento a la hora había descendido hasta 2 a 5 g de
20. acetato de vinilo por litro de contacto. En este estado, el ca talizador inactivo fue lavado con una solución amoniacaal acuosa al 5% que contenía aproximadamente 0,1% de hidrato de hidracina. Las combinaciones orgánicas se separaron de la masa de cataliza dor bajo una intensa coloración parda simultánea del agua de la
25. vado amoniacaal. A continuación se lavó detenidamente el catali zador con agua y se introdujo en una solución acuosa de acetato sódico al 10%. Al cabo de 1 hora aproximadamente se decantó y el contacto fue secado en vacío a 60°C. Por este método se consi guió aumentar el rendimiento del catalizador desde 2 a 5 hasta
30. 50 g de acetato de vinilo por hora y litro de contacto.

335615

13



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

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Procedimiento de regeneración de un catalizador para la fabricación de acetato de vinilo, que contiene como material de soporte paladio metálico y, en caso dado, cobre, plata, oro, rutenio, rodio, osmio, iridio o platino sobre ácido silícico (SiO_2), caracterizado porque el catalizador a regenerar se lava detenidamente con amoníaco acuoso al 1 a 25%, y seguidamente con agua, se impregna con solución acuosa de acetato alcalino al 1 a 30%, de preferencia al 10% aproximadamente, se decanta y se seca a unos 50º hasta 70ºC y con presión reducida.

2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque al amoníaco acuoso se agrega 0,01 a 5% en peso, de preferencia como un 0,1% en peso, de hidrato de hidracina.

3.- PROCEDIMIENTO DE REGENERACION DE UN CATALIZADOR PARA LA FABRICACION DE ACETATO DE VINILO.

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

Madrid, 13 ENE. 1967

CARLOS FERNÁNDEZ CANDELAS