

P - 35.573

1984 S/JS



342070

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION, en ESPAÑA por 20 años

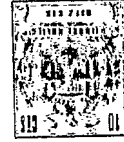
a nombre de STAMICARBON N.V.,

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda,

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ESTER NO
SATURADO A PARTIR DE UN ACIDO ORGANICO SATURADO Y
UNA OLEFINA" (Clase Internacional CO7c).

2-9-67



Este invento se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de esteres no saturados a partir de ácidos orgánicos saturados y olefinas, del tipo en el cual los materiales de partida junto con oxígeno molecular reaccionan en la fase gaseosa a elevada temperatura en presencia de un catalizador que contiene paladio. El invento se refiere especialmente a un procedimiento mejorado para la preparación de acetato de vinilo a partir de ácido acético y etileno.

10 Para conseguir una alta selectividad, por ejemplo, una alta conversión de etileno en acetato de vinilo y una baja conversión en CO_2 , debe utilizarse un catalizador conteniendo paladio para la reacción a escala industrial. Una masa de catalizador compuesta de una mezcla de
15 dos o más catalizadores, por ejemplo, paladio o una sal de paladio, aplicados a un primer portador y otro metal noble o una sal de éste metal aplicados a un segundo portador, es, sin embargo, inadecuada por una baja selectividad a la reacción deseada y por una actividad continuamente decreciente del catalizador. Sin embargo, la técnica anterior
20 ha encontrado un problema en el uso de un simple catalizador metálico de paladio, por ejemplo, un catalizador formado por 0,5 a 10% en peso de paladio aplicado a un portador, debido a que la actividad del catalizador decrece muy
25 rápidamente. Este rápido decrecimiento de actividad es comercialmente indeseable.

 Se ha descubierto ahora que la actividad del paladio metálico se mantiene durante un período prolongado, o incluso aumenta, si la masa de catalizador
30 está formada por un material portador sobre el cual, si multáneamente con el paladio, estén presentes otros me-

2-9-67



tales nobles del grupo que incluye platino, rutenio y rodio en tal proporción que la relación en peso entre el paladio y el otro metal (o metales) noble sea del orden de 300:1 a 3:1. Una relación en peso de entre 20:1 y 5:1 es particularmente adecuada. Entre dichos límites puede mantenerse una buena actividad del catalizador durante un período prolongado, obteniéndose al mismo tiempo la selectividad deseada al utilizarse en escala industrial.

5

10

15

Pueden prepararse los catalizadores impregnando el material portador con soluciones de cloruro de paladio y cloruros del otro metal (o metales) noble, secando la masa, y reduciendo los cloruros a forma metálica con una solución alcalina de hidrato de hidracina. Entre los materiales portadores adecuados pueden mencionarse la gel de sílice, el carbón activado, el carborundum, la piedra pómez, la tierra de infusorios y/o los tamices cribas moleculares.

20

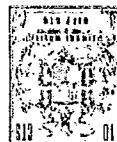
25

30

La temperatura de reacción para formar esterres no saturados depende, por ejemplo, de la actividad del catalizador, del período de contacto y de la presión. Si la temperatura es demasiado baja, disminuirá la conversión por debajo de valores económicamente aceptables, y si la temperatura es demasiado alta el subproducto CO_2 excederá al ester. Dependiendo de las condiciones antes mencionadas, la temperatura de trabajo más favorables es del orden de 100 a 250°C. La presión de trabajo no es crítica, y la reacción puede llevarse a cabo a presión atmosférica o a una presión superior o inferior. Un aumento de presión tiene un efecto positivo sobre la velocidad de reacción, pero incrementa

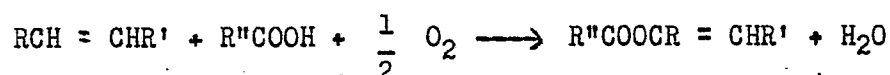
2-9-67

347870



también la inversión de capital.

Es preferible que la proporción de alkeno y de oxígeno en la mezcla de reacción esté aproximadamente en relación estequiométrica, teniendo en cuenta la ecuación de reacción:



en la que R, R' y R'' representan o átomos de hidrógeno o cadenas de carbono rectas o ramificadas, no excediendo de 18 el total de átomos de carbono en el alkeno o en el ácido. Es preferible no utilizar un exceso de oxígeno ya que incrementa la formación de subproductos y en particular la formación de CO₂. En realidad pueden ser necesario utilizar una cantidad de oxígeno inferior a la estequiométrica cuando el procedimiento se realiza a gran escala para evitar la formación de mezclas gaseosas explosivas. El ácido puede también estar presente en cantidad estequiométrica en base del alkeno, o en cantidad ligeramente superior o inferior. El oxígeno necesario para realizar la reacción no es preciso que esté en forma muy concentrada, ya que puede usarse aire o aire enriquecido con oxígeno.

Los materiales de partida de alkeno especialmente adecuados para ser utilizados en la preparación de esteres de acuerdo con la invención comprenden el etileno, el propileno, el isobuteno y el butadieno, y los ácidos carboxílicos adecuados comprenden el fórmico, el acético, el propiónico, el butírico normal y el isobutírico.

Puede mejorarse considerablemente la



actividad del catalizador sin detrimento de la conservación de actividad y selectividad, usando un catalizador cuyo portador se haya impregnado con soluciones de sales de paladio y sales del otro metal (o metales) noble, y
5 cuyas sales después de su secado se someten a un tratamiento de hidrólisis y reducción posterior. Dicha hidrólisis se lleva a cabo de preferencia hirviendo la masa en una solución de NaHCO_2 .

Se ha descubierto también que la actividad incrementada del catalizador hidrolizado, se
10 mantiene y conserva incluso si la proporción de platino u otros metales nobles del grupo que comprende el platino, el rutenio y el rodio es pequeña comparada con la cantidad de paladio presente, por ejemplo, del orden de
15 1:300 a 1:5. Como un mayor factor de conversión en el reactor significa mayor cantidad de ester, por ejemplo, acetato de vinilo, la producción por volumen de reactor y por unidad de tiempo y la adición de platino u otros metales nobles sirve sólo para conservar la actividad
20 del paladio, la hidrólisis y la pequeña adición relativa de platino u otros metales nobles da por resultado una disminución considerable del costo de catalizador para la preparación de ester, en especial acetato de vinilo.

Se realizaron varios ensayos de producción de acetato de vinilo a partir de ácido acético y etileno, utilizando varios catalizadores de paladio, incluyendo catalizadores de acuerdo con el invento. Las proporciones de reaccionantes, acondicionamiento de las reacciones, conversiones resultantes y selectividades se
25 resumen en la tabla adjunta. En la tabla, los ensayos Ia a Id y IIa-IIIe utilizaron catalizadores sin hidrólisis
30
2-9-67



5 dela masa. Los ensayos IIIa-III f se realizaron con catalizadores que habían sido sometidos a tal hidrólisis. Los portadores de todos los catalizadores, excepto el utilizado en el ensayo Id fué gel de sílice. En el ensayo Id el portador de catalizador fué alumina.

 La comparación de los resultados de estos experimentos indica que:

10 1.- Una masa de catalizador que contenga sólo Pd como componente activo es inadecuada a fines prácticos debido al rápido decrecimiento de la actividad del catalizador (ensayo Ia).

15 2.- Una masa de catalizador que contenga sólo Pt como componente activo es inadecuada a fines prácticos debido al hecho de que sólo una pequeña cantidad del etileno es convertida en acetato de vinilo y una gran cantidad de dicho etileno es convertida en CO₂ (ensayo Ib).

20 3.- Si se usa una masa de catalizador la que, además de Pd, contenga una cantidad dada de otro metal noble del grupo del platino, p. ej. Pt o Rh,

Ensayo n°	Composición del catalizador (% en peso)	Carga de gas (lN/h. l.cat.)	$C_2H_4 : CH_3COOH : O_2$	Presión (atm)	Temp. (°C)	Conversión en C_2H_4 (mol en % al final del ensayo)	Rendimiento en acetato de vinilo (%) al final del ensayo	Duración de los experimentos (días)
Ia*	2,0 % Pd	120	1 : 1 : 0,4	1	118	15,1	92	1
Ib*	(idem)	120	1 : 1 : 0,4	1	118	7	90	4
Ic*	3, % Pt	120	1 : 1 : 0,4	1	111	10,5	9	1
Id*	3,0% Pd + 3,0% Pt 50 ml de 0,5% en el portador, mezclado con 10 ml de 0,3% de Pt en el portador	108	1,2 : 1 : 0,4	1	104	11,3	22	1
		108	1,2 : 1 : 0,4	1	118	21,5	74	1
		108	1,2 : 1 : 0,4	1	118	7,5	86	4
IIa	3,0% Pd + 0,025 % Pt (idem)	120	1 : 1 : 0,4	1	128	24,0	91	1
		120	1 : 1 : 0,4	1	128	21,6	92	17



(cont.)

Ensayo n°	Composición del catalizador (% en peso)	Carga de gas C ₂ H ₄ : CH ₃ COOH : O ₂ (lN/h. l.cat)	Pre-sión (atm)	Temp. (°C)	Conversión en C ₂ H ₄ (mol %) al final del ensayo	Rendimiento en acetato de vinilo (%) al final del ensayo	Duración de los experimentos (días)
IIb	1,1 % Pd + 0,02% Pt (idem)	120 120	1 : 1 : 0,4 1 : 1 : 0,4	128 128	13,2 14,5	89 90	1 20
IIc	3% Pd + 0,06% Pt (idem)	120 120	1 : 1 : 0,4 1 : 1 : 0,4	128 128	8,4 9,6	95 97	1 12
IIId	3,2% Pd + 0,3% Pt (idem)	110 110	1,25 : 1 : 0,4 1,25 : 1 : 0,4	120 120	21,0 40,8	84 87	1 98
IIe	3% Pd + 0,3% RH (idem)	108 108	1,2 : 1 : 0,4 1,2 : 1 : 0,4	118 118	9,1 7,4	95 93	1 14

100

642070



(cont.)

Ensayo nº	Composición del catalizador (% en peso)	Carga de gas (LN/h. l.cat.)	C_2H_4 : CH_3COOH : O_2	Presión (atm)	Temp. (°C)	Conversión en C_2H_4 (mol % al final del ensayo)	Rendimiento en acetato de vinilo (%) al final del ensayo	Duración de los experimentos (días)
IIIa	2,9% Pd + 0,02 % Pt (idem)	120	1 : 1 : 0,4	1	130	31,6	87	1
IIIb	1,1% Pd + 0,02 % Pt (idem)	120	1 : 1 : 0,4	1	130	29,8	91	18
IIIc	1,2, % Pd + 0,02% Pt (idem)	120	1 : 1 : 0,4	1	131	23,2	88	1
					131	22,3	92	104
IIId	2,3% Pd + 0,01 % Pt (idem)	120	1 : 1 : 0,4	1	128	24,0	89	1
					128	25,1	89	16
					128	30,7	90	1
					128	32,7	91	22



(cont.)

Ensayo n°	Composición del catalizador (% en peso)	Carga de gas (LN/h. l.cat.)	C ₂ H ₄ : CH ₃ COOH : O ₂	Presión (atm.)	Temp. (°C)	Conversión en C ₂ H ₄ (mol %) al final del ensayo	Rendimiento en acetato de vinilo (%) al final del ensayo	Duración de los experimentos (días)
IIIe	2,2% Pd + 0,05% Pt (idem)	120	1 : 1 : 0,4	1	120	42,5	88	1
IIIf	2,2% Pd + 0,4% Pt (idem)	120	1 : 1 : 0,4	1	120	41,2	89	35
		120	1 : 1 : 0,4	1	120	20,5	81	1
		120	1 : 1 : 0,4	1	120	27,0	78	8

* No de acuerdo con el invento





la actividad inicial se mantiene de forma prácticamente completa (ensayos IIa-IIb y IIIa - IIIf).

5 4.- Si la masa de catalizador contiene una cantidad en peso de un metal noble distinto del Pd que es aproximadamente igual a la cantidad en peso de Pd, será inadecuada a fines prácticos debido al hecho de que la conversión a CO_2 será mucho mayor que la conversión a ester no saturado (ensayo Ic).

10 5.- El paladio y el otro metal noble deben estar presentes simultáneamente en una masa de material portador para dar el efecto deseado - a saber, conservación de la actividad. Una masa de catalizador compuesta de una mezcla de un material portador a la que se ha aplicado paladio y un material portador a la que se ha aplicado platino no da el efecto deseado (ensayo Id).

15 6.- La actividad inicial de una masa de catalizador a la cual, además de Pd, se ha aplicado una pequeña cantidad de otro metal noble del grupo del platino, por ejemplo, Pt o Rh, después de haber secado la masa impregnada y antes de ser reducida, ha sido hidrolizada por ebullición en una solución de NaHCO_3 , se mantiene de forma prácticamente completa. Hay por consiguiente una mejora considerable de la actividad, como se deduce de una comparación de los ensayos IIa y IIIa y también de los ensayos IIb y IIIb. Además de la conservación de la actividad inicial, los ensayos IIIc, IIId y IIIe muestran una elevada conversión a C_2H_4 , la cual es también muy alta en el ensayo IIIe. Del ensayo IIIf se deduce que el catalizador preparado por hidrólisis también lleva a cabo una buena conversión si el contenido



de Pt es relativamente grande con relación al contenido de Pd.

Esta solicitud que corresponde a las presentadas en Holanda el día 21 de junio de 1966, bajo el nº 66-08559 y el día 12 de mayo de 1967, bajo el nº 67-06640, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1.- Un procedimiento para la preparación de un ester no saturado a partir de un ácido orgánico saturado y de una olefina, que consiste en el peso de una mezcla gaseosa de dichos materiales de partida y oxígeno, en condiciones adecuadas de presión y temperatura, sobre una masa de catalizador que comprende un material portador y paladio metálico catalíticamente activo, estando presente sobre este material portador uno o más de los metales nobles, platino, rodio o rutenio, en la cual la relación en peso entre el paladio y el otro metal (o metales) noble es del orden de 300:1 a 3:1.

20

25

30

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual dicha relación en peso es del orden de 20: 1 a 5: 1.

3.- Un procedimiento como el reivindicado



do en la reivindicación 1 o en la reivindicación 2,
en el cual dicha masa catalizadora se obtiene impreg-
nando el portador con soluciones de una o más sales de
paladio y una o más sales del otro metal (o metales)
5 noble citado, secando dicho portador impregnado, hi-
drolizando dichas sales sobre éste y reduciendo la masa
así tratada.

4.- Un procedimiento como el reivindi-
cado en la reivindicación 3, en el que dicha hidrólisis
10 se efectúa hirviendo la masa catalizadora en una so-
lución de NaHCO_3 .

5.- Un procedimiento de acuerdo con la
reivindicación 3 o la reivindicación 4, en el que la
relación en peso entre el paladio y el otro metal (o
15 metales) noble, es del orden de 300:1 a 5:1.

6.- Un procedimiento como el reivindi-
cado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en
el que los materiales de partida son ácido acético,
etileno y oxígeno, y en el que el producto de reacción
20 final es acetato de vinilo.

6.- Un procedimiento para la preparación
de un ester no saturado a partir de un ácido orgánico
saturado y una olefina.

Tal y como se ha descrito en la Memoria
25 que antecede y con los fines que se ha especificado.

2-9-67

342070



Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

[Handwritten signature]
... de Elzaburo

2-9-67

fb.

342070