



1967
PATENTE DE INVENCION

=====
Ref: A 54955
=====

544477

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACETATO
DE VINILO".

Solicitante: NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION,
entidad norteamericana, residente en :
99 Park Avenue, NUEVA YORK, Estado de Nueva
York, EE.UU. de A.

Este invento se refiere a un procedimien-
to perfeccionado para la producción de ésteres in-
saturados de ácidos inorgánicos. De una forma más
particular, el invento se refiere a un procedimien-
to para la producción de acetato de vinilo a partir

5.



de etileno, oxígeno y ácido acético.

- Moiseev et al., Doklady Akademii Nauk, U.R.R.S.S., Vol. 133, páginas 377-380 (1960) describe la preparación de acetato de vinilo a partir de etileno, acetato sódico, ácido acético líquido y un catalizador de paladio. Se informó además que no se obtenía acetato de vinilo en ausencia de acetato sódico. En la Patente Estadounidense número 3.190.912, concedida a Robinson en 1965, se preparaba acetato de vinilo haciendo reaccionar en fase vapor etileno, oxígeno y ácido acético en presencia de un catalizador de paladio. En una modalidad de producción, particularmente conveniente, el catalizador es metal de paladio. No obstante, surgen ciertos problemas especiales del uso del catalizador de paladio, especialmente en atmósfera oxidante. Siguiendo la guía marcada por Moiseev et al, se acostumbró a activar el catalizador de paladio con acetato sódico con el fin de obtener mayores producciones de acetato de vinilo. A pesar de ello, se ha descubierto que todavía existe una grave disminución de actividad en el catalizador que resulta un inconveniente en operaciones industriales a gran escala. Así, en la patente belga Nº 661.465 se informa que el catalizador de paladio tiene una duración de tan solo 40 horas. Esta disminución en actividad del catalizador supone una desventaja particular en una operación continua o semicontinua en las que se use el catalizador para la producción de acetato de vinilo por espacios relativamente largos de tiempo.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- Este problema concerniente a la estabilidad o duración del catalizador ha sido reconocido por todos los expertos en la materia y ha habido numerosas proposiciones para su solución incluyendo
5. la regeneración del catalizador. Tales procedimientos tienen la desventaja de necesitar una detención de la etapa de síntesis subsiguiente a la regeneración del catalizador de paladio gastado o el extraer periódicamente una parte del catalizador de la zona
10. de reacción acompañado por la adición de nuevo catalizador y una regeneración por separado de la parte de catalizador retirada de dicha zona. La necesidad de una frecuente regeneración del catalizador resulta carente de atractivo desde el punto de vista económico, en razón al tiempo y gastos que implica. Por consiguiente, sería muy ventajoso disponer de un catalizador con mayor estabilidad sin perjudicar la producción de acetato de vinilo.
- 15.

- Este invento tiene por objeto proporcionar
20. un procedimiento perfeccionado para la preparación de ésteres insaturados de ácidos carboxílicos orgánicos, utilizando un catalizador con contenido en paladio.

- Otro de los objetos del invento es proporcionar
25. un procedimiento perfeccionado para la preparación de acetato de vinilo utilizando un catalizador con contenido en paladio.

- Otra finalidad del invento es proporcionar
30. un procedimiento perfeccionado por el que se hacen reaccionar etileno, ácido acético y oxígeno en la



fase de vapor en presencia de un catalizador que contenga metal de paladio.

5. Otro fin adicional del invento es proporcionar un proceso de elaboración en fase vapor para la preparación de acetato de vinilo a partir de etileno, ácido acético y oxígeno, utilizando catalizadores que contengan metal de paladio con una gran duración de empleo.

10. Estos y otros objetos y ventajas del invento se harán más fácilmente evidentes en el transcurso de la descripción siguiente y en las modalidades ilustrativas del mismo.

15. Según el presente invento, se ha descubierto ahora que se pueden conseguir procesos de vinilación perfeccionados utilizando un catalizador de paladio que contenga oro. La cantidad de oro en el catalizador puede variar de un 5 a un 80% en peso, basado en el peso total de los metales. De preferencia, la cantidad de oro habrá de hallarse comprendida entre el 5 y el 40% en peso. Cuando se emplea un catalizador de paladio que contenga oro para oxidar etileno a acetato de vinilo en presencia de ácido acético y oxígeno o un gas que contenga oxígeno, se ha descubierto que la vida activa o la estabilidad del catalizador es notablemente mayor especialmente cuando se compara con la del catalizador con contenido en paladio empleado hasta ahora. Según otra característica de este invento, se ha descubierto que el empleo de catalizadores de paladio con contenido en oro da por resultado una mejora en la proporción
- 20.
- 25.
- 30.



de producción de acetato de vinilo, así como en la duración del catalizador.

- Se pueden emplear técnicas normales para la preparación de catalizadores de paladio-oro. Así,
5. por ejemplo, se pueden disolver las diversas sales de los metales en disolventes convenientes y después rociarse sobre un soporte o vehículo inerte en condiciones en que el disolvente se volatilice rápidamente. En un método alternativo de preparación,
 10. los nódulos del vehículo inerte pueden sumergirse en la solución, eliminando después el exceso de disolvente. Las sales metálicas pueden ser o bien inorgánicas como son el nitrato, sulfato, fosfato, etc. empleando agua como disolvente, orgánicas o complejos orgánicos,
 15. como son el acetato, benzoato, naftenato, acetilacetato, etc., empleando disolventes orgánicos como son el benceno, cloroformo, acetona, alcohol etílico, etc.; o las mezclas de los mismos. Se pueden emplear con eficacia los barnices de metal de oro disponibles en el mercado y aceites secantes,
 20. generalmente solubles en benceno o hidrocarburos clorados, como fuente del componente de oro del catalizador para vinilación. Son ejemplos de tales materiales los que se pueden adquirir con las marcas registradas de Hanovia Bright White Cold y Bright
 25. Yellow Gold. También se pueden emplear materiales orgánicos de oro puro, tales como los alquilmercáptidos, solubles en disolventes orgánicos. Con frecuencia es conveniente añadir determinados materiales orgánicos de temperatura de ebullición elevada,
 - 30.



tales como la colofonia, ácidos de colofonia, ácidos alifáticos o aromáticos de peso molecular elevado y otros similares, a las soluciones de sal para evitar la emigración y/o volatilización de las sales metálicas durante la etapa subsiguiente en la que las sales metálicas se descomponen o reducen a metales libres.

- 5.
- No parece que sea un factor crítico el orden de deposición del oro y del paladio en el material vehículo inerte. El oro puede depositarse sobre el vehículo antes de la deposición del paladio; simultáneamente con el paladio; o después de depositar dicho paladio. No obstante, es necesario en cada caso convertir las sales metálicas precipitadas o depositadas a metales libres con el fin de obtener un catalizador activo. Cuando se hace por separado la deposición de las sales de paladio y de oro, es normalmente conveniente convertir primero la sal añadida a metal libre antes de depositar la segunda sal.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. otros similares. La descomposición térmica se realiza generalmente en atmósfera de aire o nitrógeno a una temperatura comprendida entre 150° y 800°C por espacio de 1 a 8 horas. En ocasiones es conveniente seguir una reducción térmica con uno u otro de los procedimientos anteriormente descritos. No obstante, se comprenderá que la manera exacta de preparar el catalizador de paladio-oro no es una característica del presente invento.
10. Aunque se ha descrito el invento principalmente con respecto al uso del paladio como componente del catalizador, también se pueden emplear otros metales de la serie como son el platino, rutenio, rodio, iridio, o mezclas de metales nobles del grupo VIII.
15. No obstante, se ha averiguado que el uso de metal de paladio es particularmente útil y se considera el metal noble preferido del Grupo VIII como componente del catalizador.
20. Se ha descubierto que el empleo de metal de oro como el otro componente del catalizador de vinilación es un factor crítico, puesto que no se ha conseguido mejora alguna, o muy pequeña mejora, cuando se empleaban otros metales o sales en lugar del oro. Aún más, se ha descubierto que el uso de metal de oro en sí como catalizador metálico para la vinilación no resulta en la preparación de acetato de vinilo.
25. El catalizador metálico de dos componentes de este invento puede usarse como tal o junto con un vehículo. También se puede depositar el catalizador
- 30.



- sobre la pared del reactor, cuentas de cristal, etc., o emplear el catalizador en un lecho flúido o mezclado con sólidos inertes para evitar la congestión y obstrucción del reactor. No obstante, se consiguen resultados particularmente sobresalientes cuando se deposita el catalizador sobre un vehículo inerte.
5. Los vehículos preferidos son alúmina o las mezclas de carbonatos de bario, estroncio ó calcio con sílice-alúmina. Es preferible en especial el empleo de un
10. vehículo o soporte de alúmina, en vista de los excelentes resultados obtenidos cuando se emplea junto con el catalizador descrito anteriormente.

- En general, solo es necesario emplear cantidades catalíticas de los catalizadores en el procedimiento del invento. El contenido total de metal en el catalizador puede oscilar entre un 0,1 a un 5% en peso, basado en el peso del vehículo inerte, siendo los límites preferidos los comprendidos entre un 0,5 a un 2% en peso.
- 15.

20. Según se indicó anteriormente, el catalizador de dos componentes metálicos de este invento, puede activarse antes de su empleo en la reacción de síntesis añadiendo en el mismo una pequeña cantidad de una sal de ácido o una sal de ácido inorgánico de metal alcalino o metal alcalinotérreo. La cantidad de activador añadido puede oscilar entre un 20 a un 1000%, preferiblemente entre un 50 y un 250%, en peso, basado en el peso total del contenido de los metales. Las sales de metal alcalino o de metal alcalinotérreo de ácidos débiles, tanto orgánicas como
- 25.
- 30.



- inorgánicas, han probado ser activadores especialmente útiles. Se ha descubierto que las sales de sodio, litio y potasio son las más eficaces, siendo preferible el uso de sales de sodio, por ejemplo,
5. acetato sódico. Corrientemente, serán sales activadoras útiles aquellas cuyas soluciones acuosas tengan un pH superior a 7, aproximadamente, o cuya constante de ionización sea inferior a 10^{-1} . Las sales pueden tener aniones, tales como citrato, acetato,
10. borato, fosfato, tartrato, benzoato, aluminato y otras semejantes. También ha probado ser eficaz el uso de hidróxidos de metal alcalino o metal alcalinotérreo. Se deberá evitar el uso de iones de haluro, puesto que la presencia de haluros afectan perjudicialmente la reacción de síntesis. El proceso de vi-
15. vilación de este invento se lleva a cabo generalmente a una temperatura comprendida entre 0° y 350°C , aproximadamente, y preferiblemente entre unos 500 a unos 250°C , y en condiciones de presión que pueden
20. oscilar entre 1,054 y 105,46 kgs/cm^2 , absolutos, preferiblemente entre 1,054 y 17,57 kgs/cm^2 . No obstante, se comprenderá que ni la temperatura, ni las condiciones de presión se consideran un factor crítico con relación al procedimiento perfeccionado del
25. invento.

El procedimiento del presente invento se lleva a cabo bien en fase líquida o vapor, siendo preferible este último modo de operación. Cuando se realiza la operación en fase vapor, los materiales

30. de alimentación: etileno, oxígeno y ácido acético se



pasan en forma de vapor a la zona de reacción que contiene el catalizador de este invento. La mezcla gaseosa producto de la reacción procedente de la zona de reacción se somete a un tratamiento para extraer de la misma el acetato de vinilo y se recicla el material de la carga sin reaccionar. La síntesis puede realizarse bien de una manera continua o semi-continua.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Aunque anteriormente se ha descrito el proceso de vinilación respecto al uso de etileno para la preparación de acetato de vinilo, se comprenderá que se pueden emplear alquenos con 2 a 18 átomos de carbono por molécula para preparar los ésteres orgánicos insaturados correspondientes. Los alquenos que pueden servir de ejemplo comprenden: etileno, propileno, buteno-1, buteno-2, isobuteno, octadeceno-1, penteno-2, penteno-3 y otros por el estilo. Se pueden emplear otros hidrocarburos insaturados en el procedimiento del invento, tales como, por ejemplo: butadieno, estireno, p-cloroestireno, acetato de alilo, alil benceno, acrilato de etilo, hexadieno-1,5, etc., así como las mezclas de uno o más de los compuestos citados.

El ácido acético es el ácido orgánico preferido en el procedimiento del invento. No obstante, otros ácidos que se pueden emplear comprenden el ácido fórmico, cloroacético, fenilacético, propiónico, isobutírico, benzoico, p-toluico, láurico, palmítico, esteárico y las mezclas de los mismos. Así, el ácido orgánico libre puede tener la fórmula $R'COOH$ en la que R' es hidrógeno o un radical alifático, ciclo-



alifático o aromático sustituido o insustituido, de cadena ramificada o recta, que tenga preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono por molécula.

5. El invento se comprenderá en su totalidad más fácilmente con relación a las siguientes modalidades ilustrativas del mismo.

EJEMPLO 1 -

10. En los experimentos siguientes, se determinó la actividad y estabilidad de cada catalizador pasando un chorro de oxígeno al 15% en etileno, saturado en vapor de ácido acético a 70°C, a una velocidad de 1,5 a 1 hora sobre una muestra de 10 gramos de catalizador mantenida a 140°C. Las reacciones se realizaron en una base continua de 24 horas al día
15. con muestreo periódico del efluente del reactor mediante bloqueo a -76°C y análisis mediante cromatografía en fase de vapor.

Experimento 1.

20. Se trataron 10,0 gms de un catalizador de paladio al 2% sobre esferas de alúmina con 0,164 gms de acetato sódico anhidro, a partir de una solución acuosa por evaporación del agua en un evaporador rotatorio. El catalizador se secó antes de su uso en un horno de vacío a 90°C y a una presión de 0,1 mm
25. por espacio de 2 horas.

Experimento 2.

30. Se trataron 10,0 gms de una aleación que contenía un 2% de paladio y un 0,3% de oro que tenían un soporte de alúmina, con acetato sódico, como en el Experimento 1.



Experimento 3.

10,0 gramos del mismo catalizador empleado en el Experimento 1, humedecidos con cloroformo, se trataron con 5 ml de cloroformo que contenían 0,5 ml. de Hanovia Brighy White Gold en solución (que contenía, aproximadamente 70 mg de oro por ml.). Se evaporó el cloroformo y se secó el catalizador en vacío por espacio de 15 minutos a 70°C. Entonces se calentó el catalizador lentamente en atmósfera de aire a 750°C y se mantuvo a 750°C por espacio de 1 hora. Después de dejarlo enfriar a temperatura ambiente, se puso el catalizador bajo atmósfera de nitrógeno, se calentó a 100°C, después se puso bajo atmósfera de hidrógeno y se calentó a 160°C-180°C por espacio de una hora. El catalizador que contenía un 2% de paladio y un 0,35% de oro se dejó enfriar a la temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno y se trató con acetato sódico, según se describe en el Experimento 1.

Las actividades de estos catalizadores se determinaron a lo largo de un período de siete días en las condiciones de reacción descritas anteriormente. Los resultados que se indican a continuación se dan en milimoles de acetato de vinilo producidas por hora por cada 10 gms de catalizador.

T A B L A A.

| <u>Experimento</u> | <u>24 horas</u> | <u>72 horas</u> | <u>168 horas</u> |
|--------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| 1 | 8,5 | 7,0 | 6,3 |
| 2 | 9,7 | 10,6 | 10,3 |
| 3 | 8,4 | 8,7 | 8,9 |



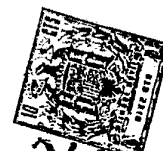
EJEMPLO 2 -

Experimento 4.

- Se recubrieron 12,0 gms de nódulos de alúmina de 3,18 mm de diámetro, que tenían un área de superficie activa de 7 m²/g, con 0,35 gms de acetilacetato de paladio, 0,2 gms de colofonia y 0,5 gms de ácido nafténico refinado a partir de cloroformo poniendo en suspensión los nódulos en la solución de cloroformo, evaporando después el disolvente mientras se mezclaban los nódulos. Los nódulos recubiertos se secaron al vacío por espacio de 30 minutos a 60^o-70^oC, después se calentaron con cuidado a 150^o-200^oC en atmósfera de aire para descomponer el complejo de paladio. Después de la descomposición, se calentaron los nódulos a 750^oC en atmósfera de aire y se mantuvieron a 750^oC por espacio de 1 hora. Después de enfriar a temperatura ambiente, se pusieron los nódulos bajo atmósfera de nitrógeno, se calentaron a 100^oC y después se pusieron bajo atmósfera de hidrógeno y se calentaron a 160^o-180^oC por espacio de 1 hora. Se enfriaron los nódulos a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno y se trataron 10,0 gms con acetato sódico, según se describe en el Ejemplo 1, Experimento 1.

Experimento 5.

- 12,0 gms del mismo soporte empleado en el Experimento 4 se trataron simultáneamente con 0,35 gms de acetilacetato de paladio y 0,2 gms de Hanovia Bright White Gold en solución (que contenía aproximadamente 70 mg de oro por ml) a partir de cloroformo empleando el procedimiento descrito en el Experimento



24 AGO. 1967

4. Este catalizador que contenía un 1% de paladio y un 0,1% de oro también se coció, hidrogenó y activó con acetato sódico, según se describe en el Experimento 4.

5. Experimento 6.

- Se trataron 12,0 gms del mismo soporte empleado en el Experimento 4 con 0,35 gms de acetilacetato de paladio y 0,2 ml de Hanovia Bright Gold en solución a partir de cloroformo empleando el método descrito en el Experimento 4, pero sin exponerlo a un calor superior a 70°C. Entonces se pusieron los nódulos en suspensión en 50 ml. de Na_2CO_3 acuoso al 2% que contenía 0,5 gms de NaBH_4 . Al cabo de 30 minutos se decantó la solución, se lavaron varias veces los nódulos, cada una de ellas con agua, metanol y acetona en ese orden. El catalizador, que contenía un 1% de paladio y un 0,1% de oro, se secó en horno de vacío a 90°C y a 0,1 mm, por espacio de 1 hora y después se trataron 10,0 gms con acetato sódico, según se describe en el Experimento 4. Este catalizador demostró ser una aleación de paladio-oro por análisis de rayos X.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Las actividades de cada uno de estos catalizadores se determinaron por un período de siete días en las mismas condiciones de reacción descritas En el Ejemplo 1. Los resultados expuestos a continuación se dan en milimoles de acetato de vinilo producidas por hora por cada 10 gms de catalizador.



T A B L A B.

| <u>Experimento</u> | <u>24 horas</u> | <u>72 horas</u> | <u>168 horas</u> |
|--------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| 4 | 3,0 | 1,2 | 0,9 |
| 5 | 4,0 | 3,5 | 3,5 |
| 5. 6 | 3,0 | 3,2 | 3,2 |

EJEMPLO 3.

10. Se saturaron 10,0 gms del mismo soporte empleado en el Ejemplo 2, Experimento 4, con solución de Hanovia Bright Yellow Gold, desecados al vacío, y después calentados en atmósfera de aire a 700°C para formar un precipitado metálico libre en el soporte. Los nódulos resultantes se trataron entonces con 0,285 gms de acetilacetato de paladio y 0,2 gms de colofonia en solución de cloroformo.
15. Después se secaron los nódulos recubiertos de catalizador y se sometieron al mismo tratamiento de reducción expuesto en el Experimento 4. Después de haberse enfriado los nódulos a temperatura ambiente, se activaron con acetato sódico, según se describe también en el Experimento 4. El catalizador que contenía un 1% de paladio y un 4% de oro
20. dió una productividad de 2,9 y 2,7 milimoles de acetato de vinilo por hora por cada 10 gms de catalizador después de 24 y 168 horas de operación de síntesis, respectivamente.
- 25.

EJEMPLO 4 -

30. Se pusieron en suspensión 10,0 gms del mismo soporte empleado en el Ejemplo 2, Experimento 4, en 15 ml de cloroformo que contenía 0,29 gms de acetilacetato de paladio y 0,045 gms de t-amil-



- mercaptida de oro. Se evaporó el cloroformo bajo un chorro de nitrógeno mientras se mezclaban los nódulos. Entonces se calentaron lentamente los nódulos tratados a 200°C en atmósfera de aire y después se mantuvieron a 200°C por espacio de una hora. Al enfriarse a temperatura ambiente, estos nódulos se trataron con 0,164 gms de acetato sódico anhidro, según se describe en el Experimento 4.
- 5: El catalizador que contenía un 1% de paladio y un 0,3% de oro dió productividades de 7,2 y 6,3 milimoles de acetato de vinilo por hora por cada 10 gms de catalizador después de una operación de síntesis de 24 horas y 168 horas, respectivamente.
- 10.

- Los datos anteriores demuestran que el uso de metal de oro junto con un componente de metal noble del Grupo VIII para la formulación de un catalizador de vinilación, conduce a unos resultados no alcanzados hasta el momento. Se demostró que la presencia del oro metálico prolongaba notablemente la duración activa del catalizador y, además daba un aumento en producción del producto de éster orgánico deseado. Se obtuvieron prácticamente las mismas mejoras cualquiera que fuese el método exacto de preparación del catalizador, la forma de los componentes metálicos paladio-oro y el porcentaje de oro empleado dentro de los amplios límites expuestos anteriormente.
- 15.
- 20.
- 25.

- A pesar de haberse expuesto anteriormente solo algunas modalidades particulares del invento, se comprenderá que lógicamente el invento puede
- 30.



aceptar variaciones y modificaciones sin desviarse de la amplitud de su alcance.

- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del
5. invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente descritas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
10. corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 24 de agosto de 1966, bajo el número 574.546, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden Los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia
15. del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACETATO DE VINILO"; caracterizándose por lo siguiente:
20. 1ª.- Procedimiento para la preparación de acetato de vinilo, caracterizado porque en una primera etapa, se hace reaccionar, en fase vapor, etileno, oxígeno y ácido acético, a una temperatura de 120°C, por lo menos, y en presencia de un catalizador de paladio activo, soportado en un vehículo
25. inerte, que contiene de un 5 a un 80%, preferentemente de un 5 a un 40% en peso, aproximadamente, de oro, basado en el peso total de metal en dicho catalizador, y en una segunda y última etapa, se recupera el acetato de vinilo del producto de reacción resultante.
30. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación



1ª, caracterizado porque el citado catalizador se activa con acetato sódico.

5. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como material vehículo inerte se emplea alúmina.

4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como catalizador se emplea una aleación de paladio-oro.

10. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como catalizador se emplea una mezcla de metales de paladio y oro.

6ª.- Procedimiento para la preparación de acetato de vinilo; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de dieciocho hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

24 AGO 1957

NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL

CORPORATION, MODEL
Ing. E. GARCIA BRAVO