

347030



## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la obtención continua de acetato de vinilo"

-----

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, y  
FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning, entidad alemana, residente en Frankfurt (Main)-Hoechst, respectivamente en Alemania

=====

Ya es conocido el obtener el acetato de vinilo mediante reacción de etileno con ácido acético y oxígeno, a temperatura más elevada, en fase vapor, en presencia de catalizadores que contienen paladio metálico y una sal alcalina sobre materiales soporte.

5.



Estos procedimientos suministran los ésteres con buenos rendimientos y con rendimientos espaciales satisfactorios. Al realizar ensayos de larga duración se ha demostrado sin embargo que en el transcurso de las semanas el rendimiento espacial baja algo y también cede la selectividad en la formación de los ésteres.

5.

Se ha descubierto ahora que se puede mantener la actividad inicial de los catalizadores, con respecto al rendimiento espacial y la selectividad, si a los participantes en la reacción, por ejemplo, al ácido acético que se introduce dosificado, se le agregan compuestos alcalinos. Bajo compuestos alcalinos se han de entender los acetatos alcalinos o los compuestos que, bajo las condiciones de reacción, pueden formar acetatos alcalinos, por ejemplo hidróxidos, carbonatos, boratos, fosfatos y carboxilatos alcalinos.

10.

15.

Trabajando según el procedimiento conocido, sin la adición de los compuestos alcalinos a los participantes de la reacción, se observa que los catalizadores se empobrecen en sales alcalinas en el transcurso del tiempo debido a que una parte de las sales alcalinas contenidas en el catalizador fresco emigran fuera del catalizador y se encuentran en las partes líquidas, el así llamado condensado, que se forma al enfriar el producto de reacción gaseoso.

20.

25.

De acuerdo con el procedimiento de la presente invención se agrega ventajosamente tanto compuesto alcalino a los participantes en la reacción como emigra fuera del catalizador y que se encuentra

30.



NOV. 1967

- en el condensado. La adición de los compuestos alcalinos se puede realizar en forma continua, por ejemplo en una cantidad de 2 - 200 partes por millón, ventajosamente 5 - 50 partes por millón, referido al ácido acético empleado. La adición de los compuestos alcalinos se puede realizar también en forma discontinua agregándose, según el periodo de tiempo que transcurra hasta que se realiza la interrupción, cantidades correspondientemente mayores.
- 5.
10. La adición del compuesto alcalino se puede realizar de distintas maneras.
- Se puede, por ejemplo disolver el compuesto alcalino en el ácido acético que se introduce dosificado y ajustar al mismo tiempo una concentración
15. alcalina que corresponde a la concentración del acetato alcalino en el condensado. Asimismo se puede evaporar el ácido acético que se introduce dosificado en forma en sí conocida en una zona de evaporación del ácido acético y alimentar esta zona con el
20. compuesto alcalino. El etileno y el oxígeno molecular, o bien el aire, se pueden introducir asimismo en la zona de evaporación del ácido acético alimentada con el compuesto alcalino. Convenientemente se gradua el contenido en acetato alcalino de la mezcla gaseosa a
25. alimentar a la zona de reacción de acuerdo con la pérdida el acetato alcalino que sufra por evaporación el catalizador soporte caliente, Además se puede disolver el compuesto alcalino en un disolvente adecuado, por ejemplo ácido acético o agua, e inyectar la solución
30. en la corriente gaseosa caliente delante del reactor



con lo cual se evaporan el disolvente y el compuesto alcalino, que son arrastrados por la corriente gaseosa al reactor.

5. En otra forma de ejecución se pueden conducir los participantes en la reacción gaseosos y calentados, total o parcialmente, a temperatura más elevada a través de una solución de las sales alcalinas con lo cual los gases calientes arrastran las sales alcalinas y las introducen en el recinto de reacción.
- 10.

15. También es posible introducir las sales en los participantes de la reacción de manera que los participantes de la reacción pasen total o parcialmente, en forma gaseosa, a temperatura más elevada, a través de un "cartucho alcalino", es decir, unas capas de cuerpos sólidos que están impregnados con las sales alcalinas. Como cuerpos sólidos son adecuados, por ejemplo, los materiales porosos que, bajo las condiciones de reacción, no son atacados por los

20. participantes en la reacción, como soporte se puede emplear, por ejemplo, ácido silícico. La concentración de los compuestos alcalinos en los materiales soporte puede ascender aproximadamente a un 1 hasta un 20% en peso. La corriente gaseosa se puede conducir

25. ascendente o descendente u horizontalmente a través de la capa de los cuerpos sólidos. La temperatura en la capa de cuerpos sólidos se selecciona convenientemente próxima a la temperatura de reacción, en caso dado un pequeño margen por debajo o por encima. Asimismo se mantiene en el recipiente de los cuerpos

- 30.



NOV. 1951

sólidos la misma presión como en el recinto de reacción.

Cuando -después de un determinado periodo de trabajo- los cuerpos sólidos se han empobrecido en sales alcalinas se puede cambiar a otro grupo que esté

- 5. lleno con cuerpos sólidos recién impregnados. Pero también se puede alimentar la capa de cuerpos sólidos durante el trabajo con compuestos alcalinos en forma disuelta en proceso continuo o intermediario y mantener de esta manera una carga adecuada de sales alcalinas en los cuerpos sólidos.

Naturalmente son también posibles otras formas de alimentación y aquí solo se han de mencionar, en calidad de ejemplo, algunas formas de ejecución características.

- 15. En la emigración de los acetatos alcalinos fuera del catalizador se observan ciertas diferencias con respecto a la volatilidad de los distintos acetatos alcalinos, como se desprende de la tabla a continuación:

20.	Metal alcalino	Contenido de alcali en partes por millón en los condensados
	Na	14 - 16
	K	7
	C <sub>5</sub>	2 - 3

- 25. Resumiendo, la alimentación ulterior con acetato alcalino, tiene solo por objeto agregar a la mezcla gaseosa, antes de ser conducida a través del catalizador de paladio soportado, tanto acetato alcalino de manera que quede suprimida una emigración del acetato alcalino fuera del catalizador, o bien agregar
- 30.



a la mezcla gaseosa tanto acetato alcalino en forma gaseosa como contenga el gas de reacción al salir fuera del reactor, y con ello se extraiga, de manera que a fin de cuentas la composición del catalizador de paladio soportado (metal noble, acetato alcalino, material soporte) se mantenga continuamente constante y en grado óptimo.

5. Como catalizador para la reacción son adecuados, preferentemente, el paladio, que en caso dado, puede contener aditivos tales como por ejemplo oro, cobre, plata y otros metales nobles del octavo grupo del sistema periódico, tal como por ejemplo iridio, rutenio, platino, rodio y osmio.

10. Preferentemente se emplean catalizadores soportados. Concentraciones adecuadas de los metales nobles sobre el material soporte son 0,05 hasta 5 g, ventajosamente 0,1 hasta 2 g, de los metales nobles por cada 100 cm<sup>3</sup> de carga de catalizador.

15. Los aditivos al paladio se pueden emplear en cantidades de, por ejemplo, 2 hasta 150 partes en peso por 100 partes en peso de paladio.

20. Como materiales soporte para los metales nobles son adecuados los materiales porosos que bajo las condiciones de reacción no son atacadas por los participantes en la reacción. Sean aquí mencionados, como ejemplo, el ácido silícico, los silicatos, tales como por ejemplo el silicato de magnesio y el silicato de aluminio, el Kieselgur, el óxido de aluminio recocido, los espineles, el carburo de silicio, el carbón activo, el fosfato de aluminio, el amianto,

25.  
30.



la piedra pomez, etc. Sobre los materiales soporte provistos de los metales nobles se agregan entonces las sales alcalinas.

5. Las sustancias soporte deben de mostrar, por lo general, una superficie activa entre aproximadamente 50 y 400 m<sup>2</sup>/g. Como material soporte para el catalizador se emplea ventajosamente ácido silícico con una superficie activa según BET de por ejemplo 180 m<sup>2</sup>/g y una densidad aparente por ejemplo 0,39 kg/l.
10. El catalizador, dispuesto por ejemplo fijo en el recinto de reacción, contiene convenientemente 0,1 hasta 10, ventajosamente 1 hasta 5% en peso (referido al soporte del catalizador) de sales alcalinas. En principio se pueden emplear todas las sales alcalinas. Especialmente adecuados son el litio, el sodio, el potasio o las mezclas de estos metales alcalinos. Los metales alcalinos se aplican por lo general como acetatos. También se pueden aplicar los metales alcalinos en forma distinta sobre el catalizador, por ejemplo como hidróxido, carbonatos, boratos, fosfatos y carboxilatos. La adición según la presente invención de los compuestos alcalinos se efectúa convenientemente en cantidades de manera que se mantenga el contenido deseado, ajustado en cada caso, en compuestos alcalinos.
15. Los metales nobles se aplican convenientemente en forma de sus sales sobre los soportes y las sales se reducen con medios adecuados al metal, por ejemplo con hidrazina, formiato sódico, gases hidrogenados, vapores de metanol, etc. Los aniones introducidos
- 20.
- 25.
- 30.



con las sales de metal noble, se pueden, en caso dado, retirar por ejemplo, mediante lavado.

- La reacción del etileno con ácido acético y oxígeno se efectúa en fase gaseosa a temperatura elevada, por ejemplo a temperaturas entre 50 y 350°C, ventajosamente a 100 hasta 250°C. Como presión se puede emplear la presión normal, presión algo más reducida o más elevada, por ejemplo hasta unas 200 atmósferas, preferentemente hasta 20 atmósferas.
- 5.
10. La proporción molar entre el etileno y el oxígeno puede ascender por ejemplo de 80 : 20 hasta 98 : 2 y la proporción molar entre el ácido acético y el etileno de 1 : 1 hasta 1 : 100. La carga horaria en etileno a través de un recinto de reacción de 1 litro asciende ventajosamente entre 5 y 50 moles.
15. Ha demostrado ser conveniente subdividir el recinto de reacción en varios tubos paralelos, que desde fuera están rodeados por un líquido refrigerante, ventajosamente evaporable, tal como por ejemplo agua. El diámetro de luz de los tubos asciende convenientemente entre 20 y 60 mm, la longitud entre 1 y 20 m, siendo ventajoso seleccionar la longitud de manera que la velocidad de corriente -referido al recinto de reacción vacío- se mantenga entre 10 y 200 cm/seg.
- 20.
25. Ejemplo 1
- a) El recinto de reacción, compuesto de un tubo rodeado de agua caliente de 20 mm de diametro de luz y 1500 mm de longitud, se llenó con 1 litro de catalizador, que contenía sobre un material soporte
- 30.



de espinela de litio/aluminio 18 g de paladio y 20 g de acetato sódico. A través de 1 litro de este catalizador se condujo en corriente descendente a 140°C por hora, una mezcla compuesta de 9,10 g moles de

5. etileno, 3,50 g moles de ácido acético y 1,65 g moles de oxígeno. En el recinto de reacción se efectuó entonces la reacción de los participantes a acetato de vinilo y agua, formándose pequeñas cantidades de ácido carbónico como producto secundario. De la

10. tabla siguiente se aprecia el rendimiento en acetato de vinilo, referido en g de acetato de vinilo/ l de recinto de reacción y hora, así como la selectividad de la formación en acetato de vinilo como proporción molar del acetato de vinilo formado referido al etileno reaccionado. El resto hasta 100 es esencialmente dióxido de carbono.

b) En un ensayo comparativo se trabajó bajo las mismas condiciones, pero cada 6 horas se inyectaron en el recinto de reacción, sobre el catalizador,

20. 12 mg de acetato sódico disuelto en 20 g de ácido acético. El rendimiento obtenido y la selectividad se aprecia en la tabla 1. Se observa que mediante la adición de acetato sódico se evitó la disminución del catalizador.

25. T A B L A 1

	Ejemplo 1 a		Ejemplo 1 b	
Duración del ensayo Dias	Acetato de vinilo g/l . h	Selecti- vidad %	Acetato de vinilo g/l . h	Selecti- vidad %
	117	92	116	93
30.	104	90	115	92



T A B L A 1 (continuación)

Duración del ensayo Días	Acetato de vinilo g/l . h	Selecti- vidad %	Acetato de vinilo g/l . h	Selecti- vidad %
	84	86	114	91
5.	40	50	111	90

Ejemplo 2

(Ejemplo comparativo sin acetato alcalino)

10. 1 kg del material soporte de ácido silícico en forma esférica de 4 mm de diámetro se mezcla e impregna a fondo con una solución acuosa que contiene 8 g de Pd como PdCl<sub>2</sub> y 3 g de Au como H AuCl<sub>4</sub>. A continuación se seca bajo agitación para obtener una distribución homogénea de las sales metálicas sobre el soporte y la masa secada se introduce lentamente a

15. 40°C en una solución al 4 hasta 5% de hidrato de hidrazina. Terminada la reducción de los compuestos de metal noble se retira el líquido que se encuentra encima, se lava a fondo con agua destilada y se seca el contacto en vacío a 60°C. Este conjunto así obtenido contiene un 0,8% Pd y 0,3% Au, y tiene un peso aparente de 0,54 kg/l.

20. 350 cc de la masa de contacto se introducen en un tubo de un acero al cromo-níquel 18/8 de 25 mm de diámetro interior en el que se encuentra un tubo de

25. núcleo del mismo material de 14 mm de diámetro exterior para la recepción de termoresistencias para la medición de la temperatura, y mediante calentamiento del tubo se mantiene a 170°C. A través del tubo perpendicular se introduce, a una presión de unas 6 atmósferas por

30. hora, una mezcla de gas compuesta de 100 lN de etileno,



- 70 lN de aire y 160 g de ácido acético. De la mezcla de gas, que abandona el tubo de reacción, se separan por condensación mediante enfriamiento hasta  $-70^{\circ}\text{C}$  las partes condensables y se analiza por destilación o bien cromatografía de gas. Los rendimientos espaciales ascienden solo a 10 hasta 20 g de acetato de vinilo/ l de catalizador soportado. h.
- 5.

Ejemplo 3

(Ejemplo comparativo con acetato sódico)

10. 350 cc del catalizador soportado fabricado como en el ejemplo 2 se impregna con 350 cc de una solución acuosa al 10% de acetato sódico, se separa por decantación y a continuación se seca en vacío a  $60^{\circ}\text{C}$ . Este catalizador contiene 0,76% Pd, 0,28% Au
15. y 1,5% Na como acetato sódico. Bajo las mismas condiciones como en el ejemplo 2 se obtiene con este catalizador rendimientos hasta 94 g de acetato de vinilo/ l de catalizador soportado. h. En el plazo de 19 días se reduce el rendimiento del catalizador soportado hasta 46 g de acetato de vinilo/l de catalizador soportado.h. Durante este tiempo han emigrado con un contenido medio de 15 partes por millón de Na en los condensados del horno, 1,1 g de Na, es decir, aproximadamente 40% del acetato sódico originalmente existente fuera del catalizador soportado. Después
20. de desmontar el catalizador se pudieron obtener, mediante ajuste al contenido de sodio original con una simple impregnación del catalizador soportado con solución de acetato sódico, rendimientos hasta de 70 g
25. de acetato de vinilo/l de catalizador soportado.H.
- 30.



1. NOV. 1951

Ejemplo 4

(Ejemplo comparativo con acetato potásico)

- Un catalizador preparado como en el ejemplo 2 se recubre mediante impregnación con una solución
5. al 15% de acetato potasico con 4,2% de K. Con este contacto se obtienen, bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 2, rendimientos de 140 g de acetato de vinilo/l de catalizador soportado. h. Después de un tiempo de trabajo de 55 dias, se encuentra el
10. rendimiento del catalizador soportado aún en los 120 g de acetato de vinilo/l de catalizador soportado. h. Durante este tiempo han emigrado con el condensado 1,5 g de potasio en forma del acetato fuera del catalizador, lo que corresponde aproximadamente
15. al 19% del acetato potásico originalmente existente. Se aprecia claramente una duración de la vida del catalizador soportado considerablemente aumentada en comparación con el ensayo escrito en el ejemplo 3 debido a la velocidad de emigración más reducida
20. del acetato potásico en comparación con el acetato sódico.

Ejemplo 5

(Ejemplo comparativo con acetato potásico/acetato de cesio)

25. Con el mismo catalizador, que sin embargo tiene 3% de potasio y 2,5% de cesio, como acetatos, se obtienen bajo las condiciones de reacción del ejemplo 2, rendimientos de 140 hasta 150 g de acetato de vinilo/l de catalizador soportado. h. Después
30. de un periodo de servicio de 40 dias no se puede



- observar aún ninguna disminución del rendimiento. Durante este tiempo se extraen con los gases 35 g de cesio, lo que corresponde aproximadamente al 8% del cesio originalmente existente y 1,23 g de potasio (22% del potasio existente) como acetatos.
- 5.

Ejemplo 6

(Según la presente invención)

- Un catalizador soportado que contiene 0,62% Pd, 0,25% Au, 1,4% Na y 2,5% K, sobre ácido silícico como soporte se logra, bajo las condiciones de reacción del ejemplo 2, después de un periodo de desarrollo, un rendimiento espacial de 135 g de acetato de vinilo/l de catalizador soportado. h, que en el transcurso de otros 7 días disminuye a 120 g de acetato de vinilo/l de catalizador soportado. h. Dentro de este periodo se encuentran los contenidos en acetato alcalino en el condensado, debido a la emigración del acetato alcalino en unas 15 partes por millón de Na y 7 partes por millón de K. Ahora se introduce la misma cantidad de acetato alcalino (15 partes por millón Na y 7 partes por millón K) como la que se encuentra en el condensado con el ácido acético que se alimenta dosificado, al evaporador de ácido acético calentado a 190°C. Después de esto aumenta el rendimiento espacial en el transcurso de los 14 días de nuevo a 130 g de acetato de vinilo/l de catalizador soportado. h.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Ejemplo 7

(Según la presente invención)

30. Sobre 2,4 l de un catalizador que contiene



- 0,7% Pd, 0,27% Au, 1,5% Na como  $\text{CH}_3\text{COONa}$  y 3,3% K como  $\text{CH}_3\text{COOK}$  sobre ácido silícico como soporte se introducen, bajo las condiciones del ejemplo 2, por hora 690 lN de etileno, 480 lN de aire y 1400 g de ácido acético. Al
5. segundo día se obtienen rendimientos espaciales de un promedio de 135 hasta 140 g de acetato de vinilo por l de catalizador soportado y hora que se mantiene constante durante un periodo de 45 días. Después de otros 10 días disminuye el rendimiento de contacto debido a un empobrecimiento del acetato alcalino sobre el catalizador hasta 80 g de acetato de vinilo/l de catalizador soportado. h. Hasta este momento se ha extraído todo el acetato sódico y aproximadamente un 35% del acetato potásico que se encontraba originalmente sobre el catalizador soportado con los gases de reacción.
10. Se monta ahora, para el suministro ulterior al catalizador con acetatos alcalinos, en la corriente gaseosa de salida, delante del reactor, un cartucho con 100 g de soporte del catalizador (ácido silícico) que contiene 2,7% Na y 4,9% K en forma de acetatos y se calienta el cartucho, así como el tubo de reacción, a 170°C. En el plazo de 14 días emigran del cartucho aproximadamente el 95% del acetato sódico y el 70% del acetato potásico hacia el catalizador. El ulterior
15. suministro al catalizador con acetato alcalino se repite mediante renovación del cartucho de acetato alcalino.
20. Mediante esta medida aumenta el rendimiento del catalizador soportado al sexagésimo día de nuevo hasta 135 g de acetato de vinilo/l de catalizador
- 25.
- 30.



soportado. h. y se mantiene invariable durante otro periodo de 35 dias.

N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a unas solicitudes de patentes presentadas en Alemania, con fecha 12 de noviembre de 1966 bajo el número K 60 705 IVb/12o y con fecha 27 de diciembre de 1966 bajo el número F 51 091 IVb/12o, acogiendo por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
10. PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION CONTINUA DE ACETATO DE VINILO; caracterizandose por lo siguiente:
15. 1ª.- Procedimiento para la obtención continua de acetato de vinilo, mediante reacción de etileno con ácido acético y oxígeno, en fase gaseosa a temperaturas elevadas y en presencia de catalizadores que contienen paladio metálico y sales alcalinas, preferentemente catalizadores de paladio metálico soportados, caracterizado porque a uno o a varios productos de reacción se añaden, en forma continua o discontinua, pequeñas cantidades de compuestos alcalinos.
20. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación
25. 1ª, caracterizado porque se añaden de 2 a 200 ppm,
- 30.



preferentemente de 5 a 50 ppm, de compuestos alcalinos, respecto al ácido acético empleado.

5. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los citados compuestos alcalinos se alimentan en estado disuelto a los participantes en la reacción delante o en el recinto de reacción.

10. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque los citados compuestos alcalinos se introducen en los participantes de la reacción, conduciendo dichos participantes en la reacción, total o parcialmente, en forma gaseosa a temperaturas elevadas a través de una solución de dichos compuestos alcalinos.

15. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque los citados compuestos alcalinos se introducen en los participantes de la reacción conduciendo dichos participantes de la reacción, total o parcialmente, en forma gaseosa a temperaturas elevadas a través de capas de cuerpos sólidos que han sido impregnados con dichos compuestos alcalinos.

20. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque como compuestos alcalinos se emplean acetatos alcalinos.

25. 7ª.- Procedimiento para la obtención continua de acetato de vinilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

30. Esta memoria consta de diecisiete hojas escri

347030

-17-

tas a máquina por una sola cara.

Madrid



17 NOV 1967

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, y  
FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,  
vormals Meister, Lucius & Brüning