

351062



351.062

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/  
Main (Republica Federal Alemana) por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ESTERES VINILICOS DE  
ACIDOS CARBOXILICOS"

Memoria descriptiva

5      Se sabe ya fabricar ésteres de ácidos carboxílicos con  
alcoholes insaturados, por la reacción de ácidos carboxíli-  
cos con olefinas en presencia de compuestos de metal noble,  
llevando a cabo la reacción en presencia de oxígeno molecu-  
lar y de sistemas Redox que consisten en sales metálicas que,  
en las condiciones de la reacción, modifican de modo rever-



sible su grado de valencia. El procedimiento puede realizarse en la fase líquida o en la fase gaseosa, a presión normal o a presiones de hasta 25 atm. man. y a temperaturas entre 0 y 250°, resultando ventajosa la presencia de sales alcalinas de los ácidos carboxílicos empleados en la reacción. Una forma de ejecución en la fase gaseosa consiste, por ejemplo, en conducir etileno, aire y vapores de ácido acético por sobre un catalizador que consiste en piedra pómez impregnada con acetato de paladio, acetato sódico y, acetato de hierro.

Se sabe también, en la reacción de olefinas con ácidos carboxílicos y oxígeno para la formación de ésteres de ácidos carboxílicos con alcoholes insaturados, emplear acetato de paladio como catalizador en ausencia de sistemas Redox. Pero los rendimientos espacio-tiempo son extraordinariamente reducidos en este procedimiento. Se conocen también procedimientos que, para la vinilación en la fase gaseosa, emplean catalizadores consistentes en un portador con paladio metálico o también óxido de paladio.

El objeto del invento lo constituye entonces un procedimiento para la fabricación de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos en la fase gaseosa haciendo pasar etileno, oxígeno, o gases que contiene oxígeno, y ácidos carboxílicos, a temperaturas elevadas y, eventualmente, bajo presiones incrementadas, por sobre un catalizador consistente en un por



35 tador o soporte, de preferencia ácido silícico, y una o  
más sales de uno o más metales nobles del grupo VIII del  
Sistema Periódico, preferiblemente la sal de paladio del  
ácido carboxílico empleado, que se caracteriza porque el  
catalizador contiene por litro, adicionalmente, 0,01 a  
200 g de cadmio en forma de la sal de cadmio de un ácido  
carboxílico. Este procedimiento, al trabajar con cataliza-  
dores de sales de metal noble, permite, incluso en el caso  
40 de la ausencia de sistemas Redox, conseguir elevados ren-  
dimientos espacio-tiempo.

Se consiguen resultados especialmente buenos si, por  
litro de catalizador, se añaden de 5 a 40 g de cadmio en  
forma de sal de cadmio de un ácido carboxílico. En algunos  
45 casos, sin embargo, la reacción puede también llevarse a  
cabo con éxito incluso si la cantidad adicional de cadmio  
en forma combinada es menor que 0,01 g, referida a 1 litro  
de la proporción catalizador consistente en la sal de me-  
tal noble y el portador.

50 Es decisiva para el invento la presencia de una sal  
orgánica de cadmio. El resto de ácido carboxílico en esta  
sal, por tanto, no es crítico y puede derivarse de cuales-  
quiera ácidos carboxílicos, que pueden llevar también sus-  
tituyentes inertes en las condiciones de la reacción. Para  
55 la forma de ejecución técnica del procedimiento, sin embar-  
go, se emplean en general las sales de cadmio de ácidos



60 carboxílicos no sustituidos con 10 átomos de C a lo sumo, preferiblemente ácidos monocarboxílicos alifáticos no sustituidos con 2 a 5 átomos de C. por ejemplo, las sales de cadmio del ácido acético, del ácido propiónico, de los ácidos n- e iso-butírico y de los diversos ácidos valerianicos. Es especialmente ventajoso emplear la sal de cadmio del ácido carboxílico que, con el etileno y el oxígeno, debe ser convertido en el éster vinílico deseado. Las sales 65 de cadmio actúan como transmisor del oxígeno.

En lugar de la sal de cadmio de ácido carboxílico puede emplearse también un compuesto que forme esta sal "in situ". Así, por ejemplo, pueden emplearse óxido de cadmio o carbonato de cadmio al comienzo de la reacción. Estos 70 compuestos son transformados, luego, por el ácido carboxílico en forma de vapor conducido por sobre el sistema catalizador, en la sal de cadmio de este ácido carboxílico, de acción catalítica.

75 Los ácidos carboxílicos a reaccionar con etileno pueden pertenecer a la serie alifática, cicloalifática, aralifática o aromática y tener uno o más grupos carboxilo. Es esencial que el ácido carboxílico correspondiente sea vaporizable en las condiciones de la reacción. Por consiguiente, en general, no ha de tener más de 10 átomos de carbono. De preferencia se emplean ácidos monocarboxílicos alifáticos no 80 sustituidos con 2 a 4 átomos de carbono, y por tanto, ácido



propionico, ácidos n- e iso-butírico y, en especial ácido acético.

85 El oxígeno puede emplearse en la forma elemental pura o también en mezcla con gases inertes, por ejemplo en forma de aire. En la ejecución técnica del procedimiento es a menudo ventajoso que las mezclas empleadas de etileno y oxígeno caigan fuera de los límites de explosión conocidos.

90 Son sales apropiadas de los metales nobles del grupo VIII del Sistema Periodico las del rutenio, rodio, iridio, platino y, en especial, del paladio. También pueden emplearse correspondientes mezclas de sales. Resulta especialmente ventajoso utilizar los metales nobles en forma de sus sales con el ácido carboxílico empleado en cada caso. Por consi-  
95 guiente, si se trata de la reacción de etileno con ácido acético, resulta especialmente favorable emplear acetato de paladio como catalizador.

100 Las temperaturas de reacción están entre 0 y 300°, preferiblemente entre 120 y 250°, y las presiones entre 0 y 25 atm. man., preferiblemente entre 2-15 atm man.

Como portador o soporte del catalizador pueden utilizarse los materiales inertes, más diversos, por ejemplo carbón, óxido de aluminio, silicatos como arcilla calcinada, aluminosilicatos, etc., carburo de silicio, circonita y gel de sílice. Ha demostrado ser especialmente ventajoso un ácido silícico con una superficie específica entre 40 y 300 m<sup>2</sup>/g,  
105



así como un radio de poro medio entre 50 y 2.000 Å<sup>2</sup>

110 Es conveniente llevar a cabo la reacción en presencia de una o más sales alcalinas del ácido carboxílico a reaccionar. Se prefieren las sales sodicas y, en especial, la potásica. Las cantidades preferidas de las sales alcalinas están entre 0,1 y 25%, en especial entre 1 y 10%, referidas al peso del sistema consistente en el soporte y el catalizador.

115 Es adecuado llevar a cabo la reacción de acuerdo con el invento en presencia de sistemas Redox transmisores de oxígeno, con lo que frecuentemente se logra un aumento ulterior en el índice de reacción y en los rendimientos. Son apropiados los sistemas Redox conocidos, orgánicos y, en especial, inorgánicos, que por la variación reversible de sus grados de oxidación en las condiciones de la reacción, están en condiciones de mantener la reacción catódica.

125 Como sistemas Redox inorgánicos apropiados citaremos, por ejemplo, las sales de metales que pueden modificar su grado de valencia, por ejemplo, las del cobre, hierro, manganeso, cerio, vanadio, antimonio, plomo, cromo, y titanio. Son especialmente preferidas las sales de hierro.

130 Otra forma de ejecución preferida del procedimiento mediante la cual puede impedirse ampliamente un descenso de la selectividad del catalizador en el caso de un servicio prolongado, consiste en cambiar periódica o continuamente la parte del catalizador que se pone la primera en contacto



con los gases de la reacción. Esto se consigue ya por medio de una inversión periódica del sentido de circulación de los gases de reacción por sobre el catalizador, ya por una retirada periódica o continua de catalizador en la entrada del reactor y una correspondiente adición de este catalizador a la salida del reactor, de modo que el catalizador se mueva, en ciclo, en sentido opuesto a la corriente de los gases de reacción.

Gracias a cada una de estas dos medidas se consigue en esencia el mismo efecto. El catalizador, de este modo, puede recorrer un ciclo, por ejemplo, cada tres semanas.

Otra variante de esta forma de realización últimamente citada consiste en realizar el cambio de la patente del catalizador que entre la primera en contacto con los gases de reacción entremezclando continua o periódicamente, el catalizador. En el caso de un reactor vertical, por ejemplo, la circulación de los gases introducidos desde abajo puede incrementarse tanto durante un breve tiempo, que tenga lugar una mezcla del catalizador.

Otra variante consiste en el empleo de un catalizador fluidificado. Con este término se entiende un catalizador de grano fino, cuyo tamaño de grano está dimensionado de modo que, a la velocidad de circulación dada por las condiciones de la reacción, de los gases de la reacción, el catalizador sea mantenido en forma de un lecho de capa turbu-



lenta en movimiento constante. Son preferiblemente apropiados para este fin catalizadores con un tamaño de grano  
160 entre 0,01 y 1 mm. de diámetro.

El invento será explicado por los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

a) 131 g = 250 ml de un portador de ácido silícico se impregnan con una solución de 2,5 g de acetato de paladio en 100  
165 ml de ácido acético glacial y se secan. Por sobre este catalizador se hacen pasar 4 atm. man. 57 lN de etileno, 95 g de ácido acético y 44 lN de aire por hora a 150°, resultando un rendimiento espacio-tiempo de 30 g/lh de acetato  
170 de vinilo.

b) Si la misma cantidad del portador citado en a) se impregna con una solución de 2,5 g de acetato de paladio y 5g de acetato de cadmio en 100 ml de ácido acético glacial, se omite el secado, y se trabaja por lo demás en las mismas condiciones que se han indicado en a), resulta un rendimiento espacio-tiempo de 102 g/lh, de acetato de vinilo, o sea, del  
175 98% referido al etileno reaccionado.

Ejemplo 2

a) 131 g = 250 ml de un portador de ácido silícico se impregnan con una solución de 2,5 g de acetato de paladio y  
180 5 g de acetato potásico en 100 ml de ácido acético glacial y se secan. Por sobre este catalizador se hacen pasar a 4



185 atm. man. y 150 $\pm$  57 lN de etileno, 95 g de ácido acético y 44 lN de aire por hora. Resulta un rendimiento espacio-tiempo de 45 g/lh de acetato de vinilo.

b) Si se impregna la misma cantidad del portador indicado en a) con una solución de 2,5 g de acetato de paladio, 5 g de acetato potásico y 5 g de acetato de cadmio en 100 ml de ácido acético glacial y se trabaja por lo demás en las mismas condiciones indicadas en 2a), resulta un rendimiento espacio-tiempo de 116 g/lh o sea de 91%, referido al etileno reaccionado,

190

### Ejemplo 3

195 a) 131 g  $\hat{=}$  250 ml de un portador de ácido silícico se impregnan con una solución de 2,5 g de acetato de paladio 5 g de acetato de hierro y 5 g de acetato potásico en 100 ml de ácido acético glacial, y se secan. Por sobre el catalizador así obtenido se hacen pasar, a 4 atm. man 57 lN de etileno, 95 g de ácido acético y 44 lN de aire, por hora a 150 $\pm$ . Se obtiene un rendimiento espacio-tiempo de 42 g/lh de acetato de vinilo, o sea, del 86% referido al etileno reaccionado.

200

b) Si se trabaja en condiciones por lo demás iguales que las indicadas en a), pero empleando en lugar de 5 g de acetato de hierro 5 g de acetato de cobre, el rendimiento espacio-tiempo asciende a 46 g/lh, o sea, a 41%.

205

c) Si la misma cantidad del portador indicado en a) se impregna con una solución de 2,5 g de acetato de paladio, 5 g



de acetato potásico, 5 g de acetato de hierro y 5 g de acetato de cadmio en 100 ml de ácido acético glacial, y se trabaja en condiciones por lo demás iguales que en b), se obtiene un rendimiento espacio-tiempo de 124 g/lh de acetato de vinilo.

Los resultados de los ejemplos 1 a 3 se han agrupado en la siguiente Tabla de la cual resulta de forma especialmente clara la acción del compuesto de cadmio sobre el rendimiento del catalizador:

T A B L A

Catalizador:	sin cadmio	con cadmio
Acetato de paladio	30 g/lh de ac. vin.	102 g/lh de ac. vin.
220 Acetato de paladio + acetato potásico	45 g/lh de ac. vin.	116 g/lh de ac. vin.
Acetato de paladio + acetato potásico + acetato de hierro	42 g/lh de ac. vin.	124 g/lh de ac. vin.

ac. vin. = acetato de vinilo

225 Ejemplo 4

262 g = 500 ml de un portador de ácido silícico se humedecen con 40 ml de ácido acético y, luego, se impregnan con una solución de 1,8 g de acetato de paladio y 12 g de acetato de cadmio en 70 ml de ácido acético. Después del secado, se hacen pasar por sobre el catalizador a 160° y 5 atm. man. 200 lN de etileno, 280 g de ácido acético y 130 lN de aire por hora, ajustándose un rendimiento espacio-tiempo de 98 g/lh. de acetato de vinilo.



Ejemplo 5

235 Por sobre 2,21 del catalizador mencionado en el ejemplo 2b, consistente en acetato de paladio, acetato potásico, y acetato de cadmio, a 5 atm. man. y 160 - 170º, se hace pasar por hora un mezcla de 1.400 g de ácido acético, 1.000 lN de etileno, 115 lN de oxígeno y 315 lN de nitrógeno. Resulta un rendimiento espacio-tiempo de 145 g/lh de acetato de vinilo, o sea, de 97,4% referido al etileno reaccionado, el resto se transforma en dióxido de carbono. Al seguir aumentando la presión y la temperatura, pueden conseguirse rendimientos espacio-tiempo sustancialmente mayores, sin que disminuya la selectividad del catalizador.

240

245

Ejemplo 6

a) Sin cambio en el sentido de la circulación y del catalizador.

2,2 l (1.150 g) de portador de ácido silícico se impregnan con una solución de 21,9 g de acetato de paladio 44 g de acetato potásico, 1,2 g de acetato de hierro y 44 g de acetato de cadmio en 870 ml de ácido acético glacial, y se secan. Por sobre este catalizador, se hace pasar a 5 atm. man. y 170º C. por hora, una mezcla de 1.400 g de ácido acético, 1.000 lN de etileno, 115 lN de oxígeno y 315 lN de nitrógeno. Resulta un rendimiento espacio-tiempo de 145 g/lh de acetato de vinilo o sea de 97,4%, referido al etileno reaccionado; el resto se transforma en dióxido de carbono.

250

255



Después de un tiempo de servicio de 3000 horas, el  
260 rendimiento descendió a 83% del etileno reaccionado.

b) Con cambio del sentido de la circulación.

En las condiciones indicadas en a), se invirtió cada  
semana el sentido de la circulación de los gases de reacción  
por sobre el catalizador. Después de 3.000 horas de servi-  
265 cio, no pudo determinarse disminución alguna del rendimien-  
to referido al etileno, y después de 5.000 horas, ascendió  
el rendimiento referido al etileno, todavía, al 94%.

c) Con cambio del catalizador.

En las condiciones indicadas en a), se retiró cada se-  
270 mana un tercio del catalizador de la entrada del reactor,  
y sin tratamiento alguno, se cargó inmediatamente de nuevo  
a la salida del reactor. Después de 3.000 horas de servi-  
cio no pudo determinarse disminución alguna de la selecti-  
vidad, como tampoco pudo serlo después de 5.000 horas de  
275 servicio.

Esta solicitud que corresponde a la depositada en  
Alemania los días 3 de Marzo de 1967 y 10 de Agosto de  
1967 con los número F 51 719 IVb/12o y F 53 201 IVb/12o  
respectivamente, se acogen a los beneficios del artículo  
280 51 del Vigentes Estatuto sobre Propiedad Industrial y del  
artículo 4º del Convenio de la Unión.



1968

REIVINDICACIONES

285 1).- Procedimiento para la fabricación de ésteres vi-  
níficos de ácidos carboxílicos en la fase gaseosa por paso  
de etileno, oxígeno, o gases que contienen oxígeno, y ácidos  
carboxílicos, a temperaturas aumentadas y presiones even-  
tualmente incrementadas por sobre un catalizador consisten-  
te en un portador, preferiblemente ácido silícico, y una o  
más sales de uno o más metales nobles del grupo VIII del Sis-  
290 tema Periódico, preferiblemente la sal de paladio del áci-  
do carboxílico empleado en la reacción, caracterizado por-  
que el catalizador contiene, por litro, adicionalmente, 0,01  
a 200 g de cadmio en forma de la sal de cadmio de un ácido  
carboxílico.

295 2) Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracte-  
rizado porque el catalizador contiene cadmio en forma de la  
sal de cadmio de un ácido carboxílico en cantidades adi-  
cionales de 5 a 40 g por litro.

300 3) Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª,  
caracterizado porque se emplea la sal de cadmio del ácido  
carboxílico utilizado.

305 4) Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª  
caracterizado porque el catalizador contiene un compuesto  
de cadmio que, en las condiciones de la reacción, se trans-  
forma en la sal de cadmio de un ácido carboxílico.



1968

5) Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de una sal alcalina del ácido carboxílico a reaccionar.

310 6) Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de sistemas Redox.

7). Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque el sistema Redox consiste en sales de hierro.

315 8). Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque la parte del catalizador que se pone la primera en contacto con los gases de la reacción es cambiada periódica o continuamente;

320 9).- Procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque el cambio del catalizador se realiza por inversión periódica del sentido de la circulación de los gases en el catalizador.

325 10).- Procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque el cambio del catalizador se realiza por extracción, periódica o continua, de catalizador a la entrada del reactor y adición correspondiente del catalizador extraído a la salida del reactor.

11), Procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque el cambio del catalizador se realiza entre-



330 mezclado continua o periódicamente el catalizador.

12).- Procedimiento según las reivindicaciones 8ª y 11ª, caracterizado porque el cambio del catalizador se realiza fluidificando el catalizador.

335 13).- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 12ª, caracterizado porque se fabrica acetato de vinilo a partir de etileno y ácido acético empleando acetato de paladio y acetato de cadmio como catalizador y ácido silícico como portador en presencia de acetato sódico o potásico.

340 14) "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ESTERES VINILICOS DE ACIDOS CARBOXILICOS"

Esta Memoria consta de 15 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 29 de Febrero de 1968

ba