



16 AB

352804

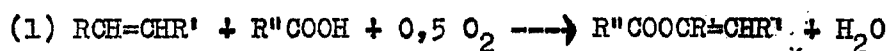
MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
KNAPSACK AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-
lidad alemana, domiciliada en KNAPSACK
BEI KÖLN (Alemania); por: "PROCEDIMIEN
TO DE FABRICACION DE ACIDOS CARBOXILICOS
I Y DE ESTERES NO SATURADOS DE ACIDOS
CARBOXILICOS II.

- Es conocida la fabricación de ésteres no saturados de ácidos carboxílicos por reacción de un compuesto olefínico y de un ácido carboxílico alifático o aromático con oxígeno molecular o aire en la fase gaseosa a elevada temperatura en un catalizador de soporte que contiene un compuesto de paladio, por ejemplo, óxido de paladio o acetato, propionato, benzoato, sulfato de paladio, o compuestos de los metales nobles platino, rodio, rutenio, iridio, osmio y, en caso dado, adicionalmente compuestos de los metales cobre, plata, oro, cinc, cadmio, estaño, plomo, manganeso, cromo, molibdeno, wolframio, hierro, cobalto o níquel. Adicionalmente, el cata
- 5.
- 10.



- lizador de soporte puede ser activado todavía por carboxilatos alcalinos o alcalinóterreos. Como soporte se emplea ácido silícico, tierra de infusorios, gel de ácido silícico, tierra de diatomeas, óxido de aluminio, silicato de aluminio, fosfato de aluminio, piedra pómez, carburo de silicio, amianto o carbón activo.
- 5.

La reacción mencionada se lleva a cabo por la conocida ecuación

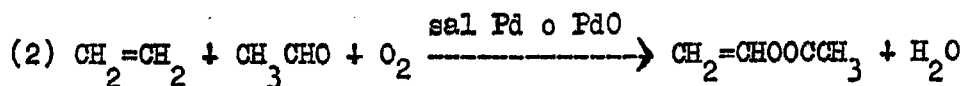


10. en la que R, R' y R'' significan hidrógeno o radicales alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos con hasta 17 átomos de carbono, en los citados catalizadores de soporte que contienen compuestos de paladio. De esta manera se obtiene, por ejemplo, el acetato de vinilo particularmente valioso por reacción de
15. etileno, ácido acético y oxígeno.

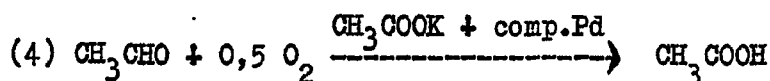
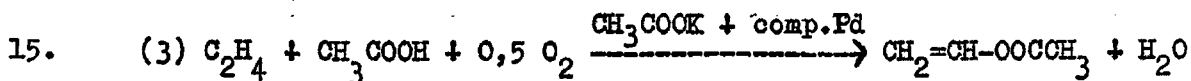
- El procedimiento conocido tiene hasta cierto punto el inconveniente de que de ordinario hace falta una propia instalación para la obtención del ácido carboxílico necesario, por ejemplo, ácido acético, a partir de aldehído, por ejemplo, acetaldehído. Sería por tanto ventajoso y de gran importancia industrial si se consiguiese elaborar en una sola instalación y con el mismo catalizador, tanto olefina, ácido carboxílico y oxígeno, por ejemplo, en forma de aire, al estado de éster de ácido carboxílico no saturado, por ejemplo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, isobutirato de vinilo o acetato
20. de alilo, como al mismo tiempo el respectivo ácido carboxílico
25. a partir del aldehído correspondiente en la fase gaseosa. En



una palabra; sería extraordinariamente significativo si se pudiese elaborar en la fase gaseosa, por ejemplo, acetato de vinilo, por la ecuación de adición.



5. Se ha descubierto ahora que la cantidad de ácido carbónico (ácido acético) necesaria conforme a la ecuación (1) para la fabricación por el procedimiento de fase gaseosa de un éster no saturado de ácido carboxílico, sobre todo acetato de vinilo, puede ser obtenida en parte o totalmente empleando el aldehído correspondiente (acetaldehído), el cual es oxidado en el mismo catalizador con oxígeno asimismo al estado de ácido carboxílico (ácido acético). En el caso de la fabricación de acetato de vinilo, la reacción se desarrolla según la idea del invento probablemente de la siguiente manera:
- 10.




- Así pues, según el invento es sistemáticamente posible, utilizando acetaldehído, conducir continuamente en el circuito una cantidad previamente dada de ácido acético, dado que el ácido acético consumidor conforme a (3) es renovado constantemente conforme a (4), y el proceso se desarrolla sumariamente con
- 20.



- arreglo a (2). Por consiguiente, sin tener que temer ningún daño del catalizador, el aldehído que se necesita en (4) puede tomarse de una instalación independiente y ser conducido juntamente con la olefina y, en caso dado, con el ácido carboxílico a través del catalizador con oxígeno, en cuyo caso el aldehído se transforma conforme a (4) en ácido carboxílico. La oxidación de aldehído a ácido carboxílico se produce ahí con un rendimiento superior al 90%. Unicamente hay que cuidar de que el contenido de oxígeno en la mezcla gaseosa a la que hay que transformar sea siempre lo suficientemente alto para evitar que disminuya la capacidad y la duración del catalizador que se encuentra en el reactor. El contenido en oxígeno se mide convenientemente a la salida del reactor, en donde la corriente del gas reaccionante que sale debe contener todavía por lo menos el 1% en volumen de oxígeno.

- El procedimiento se ejecuta de ordinario conduciendo a un vaporizador, después de haber agregado el ácido carboxílico alifático o aromático, el compuesto olefínico que hay que transformar, y haciendo reaccionar la mezcla de vapor con oxígeno a temperaturas entre 120 y 250°C, de preferencia 150 y 200°C, y a presiones entre 1 y 20 ata, en los referidos catalizadores de soporte que contienen compuestos de paladio. Del gas reaccionante que sale del reactor se separan por enfriamiento las fracciones extraíbles por condensación, las cuales están compuestas por el éster de ácido carboxílico que se ha formado, por el ácido carboxílico que no ha reaccionado y por agua. Además, el condensado contiene siempre todavía cierta parte de aldehídos. El condensado se termina de tratar como de costumbre por destilación.

16 ABR 1939



Por la oxidación sugerida por el invento de aldehidos al estado del correspondiente ácido carboxílico en el mismo catalizador se tiene ahora la posibilidad de emplear el aldehido procedente del tratamiento por destilación, por lo que sin despliegue adicional alguno de aparatos se puede conseguir un aumento del rendimiento total del procedimiento. El acetaldehido devuelto al reactor no tiene que existir aquí en forma pura. Por el retorno sugerido por el invento de acetaldehido bruto al reactor se puede reducir el gasto de destilación durante la separación de acetaldehido de los productos de la reacción, y elaborar en la misma instalación una parte del ácido carboxílico que se necesita para el procedimiento, lo cual puede considerarse como un importante factor reductor de costes y contribuye asimismo a que todo el procedimiento resulte más económico.

Como compuestos olefínicos se emplean los que tienen 2 a 20 átomos de carbono, sobre todo etileno, aunque también otras olefinas o diolefinas alifáticas o cicloalifáticas, por ejemplo propileno, buteno, butadieno, penteno, dodeceno, ciclopentadieno, ciclohexeno o ciclohexadieno. Como ácido carboxílico alifático o aromático se emplea, o se obtiene, uno con 2 a 20 átomos de carbono, por ejemplo ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido isovaleriánico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido benzoico. Como catalizadores se pueden emplear los contactos conocidos que han sido mencionados al principio. Sin embargo ha dado un resultado excelente un catalizador de soporte que contiene 0,1 a 6, de preferencia 0,5 a 2, % en peso de paladio en forma de un compuesto Pd (por ejemplo PdO, Pd(CH₃COO)₂, etc.), 0,01 a 10, de preferencia 0,1 a 2, % en peso de oro como metal o compuesto áurico



- (por ejemplo, aurato potásico, $\text{KAuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), y 0,1 a 20, de preferencia 0,5 a 10, % en peso de metal alcalino o alcalinotérreo en forma de carboxilatos, por ejemplo, formiatos o acetatos, o en forma de otros compuestos, por ejemplo, hidróxidos, carbonatos, nitritos o fosfatos, los cuales forman carboxilatos en las condiciones de trabajo. El catalizador de soporte contiene de preferencia 1 a 60, en particular 10 a 50% atómico de oro, calculado sobre los átomos-gramo de paladio más oro. Los carboxilatos que contiene el catalizador de soporte pueden ser de sodio, de potasio, de rubidio, de cesio, de magnesio y/o de calcio. Los carboxilatos alcalinos o alcalinotérreos pueden, por supuesto, ser también las sales del ácido carboxílico empleado en cada caso. Ya se mencionaron anteriormente los soportes que pueden emplearse.
- 5.
- 10.
15. Para la ejecución del procedimiento del invento es indiferente que el aldehído (acetaldehído) que hay que oxidar conforme a (4) tenga distinto número de carbono o distinta estructura que el ácido carboxílico (ácido isobutírico) que se emplea para la fabricación del éster de ácido carboxílico (por ejemplo, isobutirato de vinilo). En este caso el ácido carboxílico (ácido acético) que se ha formado durante la oxidación conforme a la ecuación (4) está contenido, principalmente en forma libre, en la mezcla reaccionante a base de éster de ácido carboxílico (isobutirato de vinilo) y del ácido carboxílico en exceso
- 20.
25. (ácido isobutírico), cuyo éster (isobutirato de vinilo) es el que hay que preparar. El ácido carboxílico (ácido acético) elaborado por oxidación con aldehído puede reaccionar asimismo al estado de éster de ácido carboxílico (acetato de vinilo) conduciendolo de vuelta al reactor. En este caso se obtiene una mezcla de diferentes ésteres de ácido carboxílico (isobutirato de vinilo y acetato de vinilo) que puede servir para la



- elaboración de polimerizados mixtos después de graduar un determinado contenido de los diferentes ésteres de ácido carboxílico en la mezcla de éstos. La fabricación simultánea de un éster no saturado de ácido carboxílico y de otro ácido carboxílico por oxidación con aldehído es también interesante, cuando el otro ácido carboxílico debido a su alto punto de ebullición, no se evapora sin descomponerse y su éster no saturado no puede por lo tanto elaborarse en la fase gaseosa. En semejante caso se obtiene el éster del otro ácido carboxílico por transesterificación ulterior de la mezcla reaccionante.
- 5.
- 10.

- El invento se refiere principalmente, por tanto, a un procedimiento de fabricación de ácidos carboxílicos I y de ésteres no saturados de ácidos carboxílicos II, en donde el ácido II puede ser igual que el ácido I, el cual está caracterizado porque a un compuesto olefínico se le hace reaccionar con oxígeno molecular o aire en la fase gaseosa a alta temperatura en un catalizador de soporte que contiene compuestos de paladio, en presencia de un aldehído que en cuanto a estructura e índice de carbono corresponde al ácido carboxílico I, y en presencia del ácido carboxílico II, en donde el compuesto olefínico, el aldehído y los ácidos carboxílicos tienen respectivamente 2 a 20 átomos de carbono.
- 15.
- 20.

- A la mezcla gaseosa que tiene que reaccionar se añade de preferencia 0,1 a 30% en peso de aldehído, calculado sobre el ácido carboxílico II empleado. Como aldehídos pueden utilizarse acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído, isovaleraldehído o benzaldehído.
- 25.

El gas reaccionante que sale de la zona de reacción debería contener todavía convenientemente un 1% en volumen, de preferencia 3 a 4% en volumen, de oxígeno.



También se puede conducir de vuelta a la zona de reacción el aldehído bruto obtenido durante la condensación y la destilación del condensado.

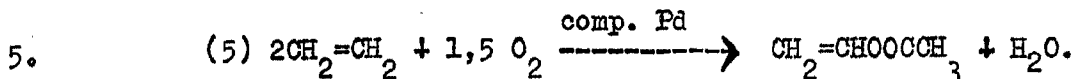
5. Por último es ventajoso al hacer retornar a la zona de reacción en forma de gas de circulación, el compuesto olefínico que no se ha transformado durante la reacción en el catalizador de soporte, el oxígeno que no ha reaccionado y el ácido carboxílico II que no ha reaccionado y que se ha recuperado después la acostumbrada condensación y separación destilativa del éster no saturado,
10. juntamente con el ácido carboxílico I que se ha formado a partir del aldehído, en donde cuando I y II no son idénticos se obtienen mezclas de ésteres.

A continuación se describe todavía una variante particularmente ventajosa del procedimiento:

15. Como ya se ha dicho, cierto inconveniente de los procedimientos conocidos estriba en que corrientemente se necesita una propia instalación para elaborar el ácido carboxílico preciso, por ejemplo, ácido acético, a partir de aldehído, por ejemplo, acetaldehído. Este aldehído tiene a su vez que ser obtenido en otra
20. instalación, por ejemplo, a partir de la correspondiente olefina, por ejemplo acetaldehído de etileno. Por consiguiente, hasta ahora tenía que haber 3 instalaciones independientes para fabricar, por ejemplo, acetato de vinilo por reacción de etileno, ácido acético y oxígeno.
25. Sería por tanto muy ventajoso y de gran importancia industrial si se consiguiese fabricar en una sola instalación y con un mismo catalizador, tanto olefina, ácido carboxílico y oxígeno, por ejemplo, en forma de aire, al estado de éster no saturado de ácido carboxílico, como al mismo tiempo el respectivo ácido



carboxílico por conducto del aldehído a partir de la misma olefina en la fase gaseosa. En una palabra, sería extraordinariamente significativo si se pudiese elaborar en la fase gaseosa, por ejemplo, acetato de vinilo, por la ecuación de adición

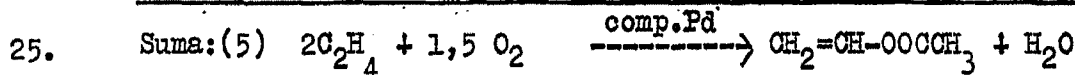


Sorprendentemente se ha descubierto ahora que la cantidad de ácido carboxílico (ácido acético) necesaria conforme a la ecuación (1) para el procedimiento de fase gaseosa de fabricación de un éster no saturado de ácido carboxílico, de preferencia de un éster vinílico de ácido carboxílico, en particular acetato de vinilo, se puede obtener en parte o en su totalidad por hidrólisis de una parte del éster de ácido carboxílico que se ha formado, de preferencia éster vinílico de ácido carboxílico, sobre todo acetato de vinilo, con agua al estado de aldehído (acetaldehído) y de ácido carboxílico (ácido acético), en cuyo caso el aldehído (acetaldehído) formado con carácter intermediario es oxidado en el mismo catalizador con oxígeno asimismo al estado de ácido carboxílico (ácido acético). En el caso de la fabricación de acetato de vinilo, la reacción se desarrolla según la idea del invento probablemente de la siguiente manera:

10.

15.

20.





Así pues, conforme al invento es posible sistemáticamente, haciendo uso de ácido acético acuoso en lugar de puro, conducir continuamente en el circuito una cantidad previamente dada de ácido acético, puesto que el ácido acético consumido conforme a (3a) es renovado constantemente conforme a (6) y (4), por lo que el proceso se desarrolla sumariamente con arreglo a (5).

El procedimiento se ejecuta generalmente conduciendo el compuesto olefínico que hay que transformar, después de haber agregado el ácido carboxílico alifático o aromático, a un vaporizador, y haciendo reaccionar la mezcla de vapor con oxígeno, en caso dado diluido con anhídrido carbónico u otro gas inerte o en forma de aire, a temperaturas entre 120 y 250°C, de preferencia entre 150 y 200°C, y a presiones entre 1 y 20 ata, en los catalizadores de soporte reseñados que contienen compuestos de paladio. Del gas reaccionante que sale del reactor se eliminan, por enfriamiento, las fracciones separables por condensación, las cuales están compuestas por el éster de ácido carboxílico que se ha formado, de preferencia éster vinílico de ácido carboxílico, especialmente acetato de vinilo, por el ácido carboxílico (ácido acético) que no ha reaccionado y por agua. Además, por la hidrólisis de los ésteres no saturados de ácido carboxílico que se han formado (ésteres vinílicos de ácido carboxílico), el condensado siempre contiene todavía cierta parte de aldehidos (acetaldehido): El condensado se termina de tratar como de costumbre por destilación. Dado que los ésteres de ácido carboxílico formados forman con agua azeótropos que, en las condiciones de destilación, están sometidos a cierta hidrólisis, en la destilación se producen inevitablemente pérdidas de rendimiento. Una obtención en forma pura del aldehido que se produce por hidrólisis representa un despliegue adicional de aparatos que hace subir los gastos, por lo que todo el procedimiento se vuelve antieconómico dado que las cantidades



16 APR

de aldehído que se obtiene por hidrólisis sólo son pequeñas. Así, por ejemplo, en la destilación de ácido acético que contiene agua y acetato de vinilo, aproximadamente el 1% del acetato de vinilo que hay que destilar en el aparato de destilación es hidrolizado al estado de acetaldehído y de ácido acético. La mayoría de las veces, dado el despliegue de aparatos, no parece ser económicamente remuneradora una obtención de los aldehídos que se han producido por hidrólisis.

10. Por la oxidación de acetaldehído a ácido acético conforme a la ecuación (4) en el mismo catalizador se tiene ahora la posibilidad de un empleo del acetaldehído que sale del tratamiento final por destilación, por lo cual sin tener que recurrir al empleo de aparatos adicionales se puede conseguir un aumento del rendimiento total del procedimiento.

15. Sorprendentemente se descubrió también que el acetaldehído devuelto al reactor no tiene que existir en forma pura sino que, además de agua, puede contener todavía cantidades considerables de acetato de vinilo. Por el retorno sugerido por el invento de acetaldehído conteniendo agua y acetato de vinilo al reactor se puede reducir el gasto de destilación en la separación de acetaldehído de los productos de la reacción, y elaborar en la misma instalación una parte del ácido acético que se necesita para el procedimiento, lo cual debe conceptuarse como un factor especial reductor de costes y por el que todo el procedimiento puede resultar más rentable.

25. El acetaldehído oxidado a ácido acético se puede formar, tanto por hidrólisis de acetato de vinilo en la destilación, como por hidrólisis de acetato de vinilo en el reactor.



Aparte de esto se puede realizar el procedimiento de un modo particularmente ventajoso si el acetaldehído que hay que transformar en el reactor y el ácido acético se elaboran en una propia zona de hidrólisis de la instalación por adición de una determinada cantidad de agua al acetato de vinilo que se ha formado.

5.

Para la ejecución del procedimiento sugerido por el invento carece de importancia que el aldehído (acetaldehído) producido con arreglo a la ecuación (6) tenga distinto índice de carbono o distinta estructura que el ácido carboxílico (ácido propiónico) utilizado para la fabricación del éster vinílico de

10.

ácido carboxílico (propionato de vinilo). En este caso, el ácido carboxílico (ácido acético) producido en la oxidación conforme a la ecuación (4) está contenido en forma libre en la mezcla reaccionante formada por éster vinílico de ácido carboxílico

15.

(propionato de vinilo) y por el ácido carboxílico en exceso (ácido propiónico), cuyo éster (propionato de vinilo) es el que hay que fabricar. El ácido carboxílico (ácido acético) elaborado por oxidación con aldehído puede reaccionar asimismo al estado de éster vinílico de ácido carboxílico (acetato de vinilo), a cuyo fin se le

20.

conduce de vuelta al reactor. En este caso se obtiene una mezcla de distintos ésteres de ácido carboxílico (propionato de vinilo y acetato de vinilo), que puede servir para la fabricación de polimerizados mixtos después de graduar un contenido determinado de los distintos ésteres de ácido carboxílico en la mezcla de ésteres.

25.

La variante del procedimiento sugerida por el invento que se ha descrito anteriormente se refiere en particular a la fabricación de ácidos carboxílicos I y de ésteres no saturados



- de ácidos carboxílicos II, en donde este ácido II puede ser igual que el ácido I, y está caracterizada porque a un compuesto olefínico se le hace reaccionar con oxígeno molecular o aire en la fase gaseosa a alta temperatura en un catalizador de soporte que
5. contiene compuestos de paladio, en presencia de un aldehído que en cuanto a estructura e índice de carbono corresponde al ácido carboxílico I, y en presencia del ácido carboxílico II, en donde el compuesto olefínico, el aldehído y los ácidos carboxílicos contienen respectivamente 2 a 20 átomos de carbono, en cuyo caso
10. se elabora el aldehído por hidrólisis de una parte del éster no saturado, oportunamente formado, del ácido carboxílico II.

En este sentido se puede elaborar el aldehído en el curso de la propia reacción por adición de agua a la mezcla gaseosa que hay que transformar.

15. A esta mezcla gaseosa se le agrega de preferencia 1 a 30 % en peso de agua, calculado sobre el ácido carboxílico II utilizado.

20. Pero por otra parte se puede elaborar también el aldehído por adición de agua a una parte del éster no saturado, oportunamente formado, del ácido carboxílico II, en una propia zona de hidrólisis.

25. Después es ventajoso también conducir de vuelta a la zona de reacción el aldehído bruto, que contiene todavía agua y ésteres, que se ha obtenido en la condensación y en la destilación del condensado y que se ha formado por hidrólisis del éster no saturado.

A continuación se dan unos ejemplos para explicar más detenidamente el procedimiento sugerido por el invento.



Los ejemplos 1 a 3 y 5 a 8 se refieren a la fabricación de acetato de vinilo. El ejemplo 1, como ejemplo tipo, describe la fabricación de un catalizador de óxido de paladio/oro/acetato potásico/ácido silícico, con cuyo concurso se hace reaccionar a acetato de vinilo una mezcla gaseosa de 500 NL etileno, 300 NL aire y 500 g de ácido acético por hora. El rendimiento de ácido acético es como de un 14% = 70 g. Se recuperan sin variación unos 430 g de ácido acético. La capacidad del catalizador es de 100 g de acetato de vinilo por litro de catalizador cada hora.

Los ejemplos 2 y 3 corresponden al ejemplo 1, pero al ácido acético utilizado se agrega todavía adicionalmente 2,5 y 5% respectivamente de acetaldehído, por lo que en lugar de 430 g de ácido acético (ejemplo 1) se recuperan ahora 446 y 462 g en cada caso, puesto que por oxidación del acetaldehído se han formado de nuevo 16 y 32 g respectivamente de ácido acético.

En los ejemplos 5 a 7 se repiten los ensayos de los ejemplos 1 a 3 en un catalizador de sal Pd/sal Au/carbonato potásico/ácido silícico.

Añadiendo mayor cantidad (como un 10%) de acetaldehído se puede conseguir que todo el ácido acético transformado se forme de nuevo en el propio procedimiento, y que desde el exterior no haya que suministrar al sistema más ácido acético (ejemplo 8). La capacidad del catalizador no disminuye por la oxidación adicional de acetaldehído a ácido acético.

Los ejemplos 4 y 9 corresponde a los ejemplos 2 y 6, con la diferencia de que en lugar de ácido acético se emplea ácido isobutírico, al cual se agrega un 2,5% de acetaldehído que reacciona al estado de ácido acético.



- Los ejemplos 10 a 12 describen la fabricación de acetato de vinilo añadiendo agua a varios catalizadores, mientras que el ejemplo 14 expone la fabricación de propionato de vinilo con adición de agua. El ejemplo 13 es un ejemplo comparativo en relación con el ejemplo 14, y el ejemplo 15 representa un ensayo previo para la hidrólisis de acetato de vinilo en condiciones parecidas a las de reacción.

E J E M P L O 1

- (ejemplo tipo; fabricación de acetato de vinilo sin adición de aldehído; catalizador PdO, Au, KOCOCH₃, SiO₂)
10. 1 kg de un soporte de ácido silícico en forma de bolas de 4 mm de diámetro se mezcla y se empapa a fondo con una solución acuosa que contiene 8 g Pd como PdCl₂ y 3 g Au como H (AuCl₄). Seguidamente se seca removiendo al mismo tiempo con el fin de que las sales de metal noble se distribuyan con uniformidad sobre el soporte, y la masa seca se introduce a unos 40°C en una solución de hidrato de hidracina al 4 a 5%. Cuando ha terminado la reducción de los compuestos de metal noble se vierte el líquido sobrante, se lava a fondo con agua destilada y la masa
15. de catalizador se calienta en la corriente de aire durante 1 hora hasta 600°C al objeto de que el Pd metálico se convierta en PdO. Después del enfriamiento se introduce el catalizador en una solución de acetato potásico al 10%, se decanta y se seca seguidamente en vacío a 60°C. Este catalizador contiene 0,75 % Pd, 0,28 % Au y aproximadamente 4% K como acetato potásico. El peso específico es de 0,54 kg/l.

1000 cm³ del catalizador se echan en un tubo de acero al cromo-níquel 18/8 de 32 mm de diámetro interior, dentro del



cual hay un tubo central del mismo material y de 14 mm de diámetro exterior destinado al alojamiento de resistencias térmicas para medir la temperatura, y por regulación de la temperatura del tubo se le conserva en 160 a 170°C. A una presión de 6 ata se hace pasar cada hora por el tubo una mezcla gaseosa compuesta por 500 NL de etileno, 300 NL de aire y 500 g de ácido acético. De la mezcla gaseosa que sale del tubo de reacción se separan por condensación, enfriando de paso hasta 0°C, las fracciones condensables. Se obtienen 557 g de condensado con

10. 17,95 % (= 100 g) de acetato de vinilo
 77,4 % (= 431 g) de ácido acético
 4,67 % (= 26 g) de agua y aproximadamente
 0,2 % de acetaldehído

15. El rendimiento de tiempo y capacidad es de 100 g de acetato de vinilo/1 catalizador.h; el rendimiento referido al etileno que ha reaccionado hasta el 5,8 %, es de 89 %. El ácido acético se transforma en un 13,8%.

E J E M P L O 2

20. (fabricación de acetato de vinilo con adición de 2,5 % en peso de acetaldehído, calculado sobre la cantidad empleada de ácido acético; oxidación de acetaldehído a ácido acético).

25. Como se explica en el ejemplo 1 se hacen pasar por el catalizador 500 NL/h de etileno, 500 g/h de ácido acético y 12,5 g/h de acetaldehído. El volumen de aire se aumenta hasta unos 330 NL/h con el fin de compensar el mayor consumo de oxígeno que se produce por la oxidación de acetaldehído a ácido acético. El producto de la reacción se termina de tratar como en el ejemplo 1.



- Se obtienen 572 g de una mezcla compuesta por un 17,5 % de acetato de vinilo (= 100 g), 4,4 % de agua, 78,0 % (= 446 g) de ácido acético y aproximadamente 0,1 % de acetaldehído. Del balance de ácido acético se calcula una nueva formación de este ácido en una cantidad de 16 g por la oxidación del acetaldehído agregado. El rendimiento en ácido acético a partir de acetaldehído, que se calcula de estas cifras, es aproximadamente de un 94 %. El rendimiento de tiempo y capacidad en acetato de vinilo no se ve perjudicado por la adición de acetaldehído, y es de unos 100 g de acetato de vinilo/l catalizador.h, con idénticas transformaciones en etileno y ácido acético. Del ácido acético que ha reaccionado durante la formación de acetato de vinilo, se ha producido como un 23 % por oxidación de aldehído durante el procedimiento.
15. E J E M P L O 3
- (fabricación de acetato de vinilo con adición de 5 % en peso de acetaldehído, calculado sobre la cantidad empleada de ácido acético; oxidación de acetaldehído a ácido acético).
- Lo mismo que en el ejemplo 1 se hacen pasar por el catalizador 500 NL/h de etileno, 500 g/h de ácido acético y 25 g/h de acetaldehído. La cantidad de aire conducida a través del catalizador es aumentada hasta 350 NL/h. Se obtienen unos 590 g de una mezcla del 17,8 % de acetato de vinilo, 77,4 % (462 g) de ácido acético, 4,7 % de agua y aproximadamente 0,2 % de acetaldehído. El rendimiento de tiempo y capacidad en acetato de vinilo es de 105 g de acetato de vinilo/l catalizador.h, aproximadamente con idénticos rendimientos y transformaciones

16 ABR.



en etileno y ácido acético. Del balance de ácido acético se calcula una nueva formación de este ácido por oxidación del acetaldehído, de 32 g. Del ácido que ha reaccionado ha surgido aproximadamente un 43,5 % por oxidación de aldehído en el curso del procedimiento.

5. E J E M P L O 4

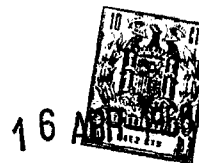
(fabricación de isobutirato de vinilo con adición de 2,5 % en peso de acetaldehído, calculado sobre la cantidad empleada de ácido isobutírico; oxidación de acetaldehído a ácido acético).

10. Por 1000 cm³ del mismo catalizador, que sin embargo está cubierto con isobutirato potásico, se hacen pasar a 170°C y 6 ata de presión 500 NL/h de etileno, 500 g/h de ácido isobutírico y 300 NL/h de aire. Con el ácido isobutírico se hacen pasar todavía por el reactor 2,5 % (= 12,5 g/h) de acetaldehído. Se obtienen unos 550 g/h de una mezcla que contiene 2,9 % de ácido acético,
15. 14,4 % (= 79 g) de isobutirato de vinilo, 0,2 % de acetaldehído, 0,2 % de acetato de vinilo, 2,65 % de agua y 79,5 % de ácido isobutírico. De estas cifras se calcula un rendimiento en ácido acético como del 93 %, referido al acetaldehído empleado.

20. E J E M P L O 5

(ejemplo comparativo; fabricación de acetato de vinilo sin adición de aldehído; catalizador: Pd(CH₃COO)₂, KAuO₂, K₂CO₃, SiO₂).

25. 1 kg de un soporte de ácido silícico en forma de bolas de 4 mm de diámetro se mezcla con una solución acética que contiene 8 g Pd como acetato de paladio, y se empapa a fondo.



A continuación se seca removiendo al mismo tiempo para conseguir que las sales de metal noble se distribuyan con uniformidad sobre el soporte. La masa catalizadora seca se introduce seguidamente en una solución acuosa que contiene 3 g Au, calculado como KAuO_2 , y 70 g K_2CO_3 . La cantidad de agua de esta solución se calcula aquí de manera que la masa catalizadora seca pueda absorber a la solución. Después del secado en la estufa de vacío a unos 60°C , el catalizador está ya a punto de uso.

10. Como se explica en el ejemplo 1 se hacen pasar por 1000 cm^3 de este catalizador 500 NL de etileno, 300 NL de aire y 500 g de ácido acético cada hora. Se obtienen 572 g de un condensado que está compuesto por 22,7 % de acetato de vinilo (= 130 g), 71,2 % de ácido acético, 5,89 % de agua y aproximadamente un 0,2 % de acetaldehído. El rendimiento de tiempo y capacidad es de 130 g de acetato de vinilo/l catalizador.h. La transformación en etileno es aproximadamente del 7,6 %, y en ácido acético aproximadamente del 18,2 %.

E J E M P L O 6

20. (fabricación de acetato de vinilo con adición de 2,5 % en peso de acetaldehído).

25. En las mismas condiciones que se señalan en el ejemplo 2 se obtienen con el catalizador descrito en el ejemplo 5 unos 587 g de condensado con 22,2 % de acetato de vinilo, 72,1 % de ácido acético, 5,7 % de agua y aproximadamente 0,1 % de acetaldehído. Como en el ejemplo 2, con este ensayo se obtienen asimismo 16 g de ácido acético por oxidación con aldehído. El rendimiento en ácido acético a partir del acetaldehído se calcula en un 94%.



El rendimiento de tiempo y capacidad en acetato de vinilo es de 130 g/l catalizador.h. Del ácido acético que ha reaccionado durante la formación de acetato de vinilo se ha producido aproximadamente un 17,2 % por la oxidación con aldehído.

5. E J E M P L O 7

(fabricación de acetato de vinilo con adición de 5 % en peso de aldehído).

En las mismas condiciones que se señalan en el ejemplo 3 se obtienen con el catalizador descrito en el ejemplo 5, 611 g de condensado con 22,2 % de acetato de vinilo (= 135 g), 71,8 % de ácido acético, 6,1 % de agua y 0,1 % de acetaldehído. El rendimiento de tiempo y capacidad en acetato de vinilo es de 135 g/l catalizador.h. De la formación de ácido acético se calcula, como se ha señalado en el ejemplo 3, asimismo una nueva formación de ácido acético por oxidación con aldehído, de 32 g. Del ácido acético que ha reaccionado ha surgido aproximadamente el 34 % por oxidación con aldehído en el curso del procedimiento.

E J E M P L O 8

(fabricación de acetato de vinilo con adición de aproximadamente el 10% en peso de acetaldehído).

Por 4,4 litros del catalizador preparado como se indica en el ejemplo 5 se hacen pasar en las condiciones señaladas en el ejemplo 1

25.	3380	NL	C ₂ H ₄	
	1230	NL	CH ₃ COOH	= 3300 g
	170	NL	CH ₃ CHO	= 335 g
	350	NL	O ₂	
	740	NL	CO ₂	
	<hr/>			
	5870	NL	gas/h.	



De esto resulta en las condiciones de estado un tiempo de permanencia de unos 10 segundos y una velocidad de circulación de unos 60 cm/seg.

- Al objeto de mantener una atmósfera oxidante se
5. sigue suministrando más oxígeno por el medio del reactor en tal cantidad, que el contenido O_2 en la mezcla reaccionante no pase del 6% en volumen por el lugar de aportación. El contenido O_2 en el gas de escape no debe ser inferior al 3% en volumen. El condensado resultante (4096 g/h) contiene 616 g
10. de acetato de vinilo, 175 g de agua y 3305 g de ácido acético. El acetaldehído empleado ha reaccionado a ácido acético con un rendimiento del 95 %. La capacidad del catalizador es de 140 g de acetato de vinilo/l catalizador.h, y aproximadamente de 99 g de ácido acético/l catalizador.h a partir de acetaldehído.
15. Referido al etileno que ha reaccionado en el 5,4 %, se calcula un rendimiento en acetato de vinilo del 89 %.

Puesto que cada hora se introducen 3300 g de ácido acético y se recuperan 3305 g del mismo, en el procedimiento continuo no hace falta aportar más ácido acético nuevo.

20. E J E M P L O 9

(fabricación de isobutirato de vinilo con adición de 2,5 % de acetaldehído, calculado sobre la cantidad introducida de ácido isobutírico; oxidación de acetaldehído a ácido acético).

25. En las condiciones del ejemplo 4 se logran con el catalizador descrito en el ejemplo 5, sustancialmente los mismos resultados que en el ejemplo 4. El rendimiento de tiempo y capacidad en isobutirato de vinilo es de 85 g/l de catalizador.h.



El rendimiento en ácido acético es de un 92 %, referido al aldehído introducido.

E J E M P L O 10

(fabricación de acetato de vinilo con adición de agua; saponificación de más de la mitad del acetato de vinilo formado, al estado de acetaldehído y de ácido acético en una zona de hidrólisis propia, y oxidación de acetaldehído a más ácido acético. Catalizador: Pd(CH₃COO)₂, KAuO₂, K₂CO₃, SiO₂).

10. Una mezcla gaseosa de

	3400 NL	de etileno	(57,0 % en volumen)
	1260 NL =	3374 g de ácido acético.	(21,1 % ")
	350 NL	de O ₂	(5,8 % ")
	740 NL	de CO ₂	(12,4 % ")
15.	112 NL =	432 g de acetato de <u>vinil</u>	(1,85% ")
	112 NL =	91 g de agua	(1,85% ")

se conduce cada hora a 180° y 6 ata de presión, a través de un catalizador, a una zona de hidrólisis propia, siendo así saponificado el acetato de vinilo, con un rendimiento del 80%, a ácido acético y acetaldehído. Luego, los productos de la reacción son conducidos a 180°C y 6 ata de presión a través de 4,4 litros de un catalizador como el que se describe en el ejemplo 5, el cual se encuentra dentro de un tubo de acero al cromo-níquel 18/8 de 32 mm de diámetro interior, el cual contiene a su vez un tubo central del mismo material y de 14 mm de diámetro exterior destinado al alojamiento de resistencias térmicas para medir la temperatura.

25. El tiempo de permanencia del gas reaccionante bajo condiciones de

16 ABR. 1968



- estado se calcula en 10 seg. La velocidad de circulación es de 60 cm/seg. En el catalizador tiene lugar la reacción del aldehído que se ha formado, a ácido acético, así como la del etileno con el ácido acético, a acetato de vinilo. Por realimentación de oxígeno se ajusta un nivel O_2 del 6 % en volumen en la mezcla reaccionante. El valor O_2 en el gas de escape no debe ser inferior al 3 % en volumen. Por enfriamiento hasta $0^{\circ}C$ se obtiene un condensado compuesto por 703 g de acetato de vinilo, 187,7 g de agua, 3410 g de ácido acético y un poco de acetaldehído. Por consiguiente, el acetaldehído formado por saponificación ha reaccionado al estado de ácido acético con un rendimiento del 95 % aproximadamente. La transformación de etileno asciende al 5,3 %. El rendimiento en acetato de vinilo es de un 89%, referido a etileno transformado. La capacidad del contacto es de 140 g de acetato de vinilo/l catalizador.h, juntamente con una formación de unos 52 g de ácido acético/l catalizador.h.a partir de acetaldehído. Como cada hora se cargan 3374 g de ácido acético y se recuperan 3410 g del mismo, en el procedimiento continuo no hace falta introducir más ácido acético nuevo. En lugar de esto, sin embargo, por lo menos la mitad del acetato de vinilo que ha surgido tiene que ser saponificada otra vez al estado de ácido acético y acetaldehído.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

E J E M P L O 11

- (fabricación de acetato de vinilo con arreglo al ejemplo 10; catalizador: PdO , Au, CH_3COOK , SiO_2).
- 25.

Si la mezcla gaseosa citada en el ejemplo 10 se hace pasar en las condiciones que se señalan en el mismo por un catalizador preparado según el ejemplo 1, se consigue una capacidad

16 ABR 1966

- del contacto de 100 g acetato de vinilo/l catalizador.h, juntamente con una formación de unos 52 g de ácido acético/l.h a partir de acetaldehído, el cual se ha producido por saponificación de acetato de vinilo con agua en la zona de hidrólisis. El rendimiento en acetato de vinilo, referido al etileno que ha reaccionado en un 5,3 %, es aproximadamente de un 90%. El acetaldehído que se ha formado por saponificación ha reaccionado aproximadamente en el 95 % a ácido acético.
- 5.

E J E M P L O 12

10. (fabricación de acetato de vinilo con adición de agua; saponificación de una parte del acetato de vinilo formado, al estado de acetaldehído y de ácido acético en el reactor, y oxidación de acetaldehído a más ácido acético).

15. Por 2,4 litros de un catalizador como el que se describe en el ejemplo 5 se hacen pasar cada hora, a 192°C y 6 ata de presión,

	1950	NL	C_2H_4	=	49,7 %	en volumen
	1860	g	CH_3COOH	=	17,7 %	"
	224	NL	O_2	=	5,7 %	"
20.	492	NL	CO_2	=	12,6 %	"
	450	g	H_2O	=	14,3 %	"

(= 24,2 % en peso del ácido acético introducido).

25. La velocidad de circulación del gas reaccionante en el reactor es de unos 77 cm/seg, con un tiempo de permanencia de 8 seg. Se obtuvieron 2540 g de un condensado con 14,2 % de acetato de vinilo (= 360 g), 64,4 % (= 1637 g) de ácido acético y 21,4 % de agua. Según el balance de ácido acético se han producido



de nuevo unos 26 g de este ácido por hidrólisis de acetato de vinilo a acetaldehído (y ácido acético), y oxidación subsiguiente de este acetaldehído al estado de más ácido acético. Sin tomar en consideración el ácido acético que ha surgido directamente en la hidrólisis de acetato de vinilo, ha surgido de nuevo del ácido acético transformado (251 g), por lo tanto, aproximadamente un 10,3 % (26 g) por la adición de agua, por intermedio de la saponificación de acetato de vinilo a acetaldehído y oxidación subsiguiente de este acetaldehído.

5. La capacidad del catalizador es de 150 g de acetato de vinilo y de unos 11 g de ácido acético/l catalizador.h.

10. La capacidad del catalizador es de 150 g de acetato de vinilo y de unos 11 g de ácido acético/l catalizador.h.

E J E M P L O 13

(ejemplo comparativo; fabricación de propionato de vinilo sin adición de agua).

15. Por 1000 cm³ de un catalizador preparado como se indica en el ejemplo 1, pero que está cubierto por propionato potásico en vez de acetato potásico, se hacen pasar a 160°C hasta 170°C y 6 ata de presión cada hora 500 NI de etileno, 500 g/h de ácido propiónico y 300 NI/h de aire. Después de la condensación a 0°C se obtienen unos 569 g de un producto que está compuesto por 21,1 % (= 120 g) de propionato de vinilo, 0,2 % de acetato de vinilo, 72,0 % (= 410 g) de ácido propiónico, 1,76 % (= 10 g) de ácido acético, 0,2 % de acetaldehído y 4,8 % de agua. El rendimiento de tiempo y capacidad en propionato de vinilo es de 120 g/l catalizador.h. La cantidad de ácido acético formado es de 10 g/l catalizador.h. El rendimiento total en propionato de vinilo y en ácido acético se calcula en un 88%, referido al etileno transformado.
- 20.
- 25.



E J E M P L O 14

(fabricación de propionato de vinilo con adición de agua. Saponificación de una parte del propionato de vinilo que se ha formado, a acetaldehído y ácido propiónico, y oxidación del acetaldehído al estado de ácido acético).

5. Por 1000 cm³ del catalizador empleado como en el ejemplo 13 se hacen pasar, en idénticas condiciones de trabajo, 500 NL/h C₂H₄, 500 g/h de ácido propiónico y 300 NL/h de aire. En el momento en que el catalizador da un rendimiento de tiempo y capacidad de 120 g de propionato de vinilo/l catalizador.h, se hace pasar con el ácido propiónico todavía un 5% = 25 g más de agua a través del catalizador. Después del tratamiento final acostumbrado se obtienen 590 g de un producto de la siguiente composición: 18,1 % (= 107 g) de propionato de vinilo, 70,2 % (= 414 g) de ácido propiónico, 2,9 % (= 17,1 g) de ácido acético, 0,35% de acetato de vinilo, 0,2 % de acetaldehído y 8,25 % de agua.

10. El rendimiento de tiempo y capacidad es de 107 g de propionato de vinilo y 17,1 g de ácido acético/l catalizador.h. Por la adición del 5 % de agua con el ácido propiónico dosificado se han formado todavía por intermedio de una saponificación de una parte del propionato de vinilo formado, por oxidación del acetaldehído que ha surgido, 7,1 g de ácido acético además de los 10 g del mismo ácido que se han obtenido según el ejemplo 13.

15. El rendimiento total en propionato de vinilo y en ácido acético se calcula en 89 %, referido a etileno transformado.



E J E M P L O 15

(ensayo previo de hidrólisis de acetato de vinilo en condiciones parecidas a las de reacción).

- Después de atravesar una zona vaporizadora se hacen pasar a 170°C y 6 ata de presión por 1000 cm³ del catalizador según el ejemplo 1, 800 NI/h de C₂H₄ y 600 g de una mezcla compuesta por un 22 % (= 132 g) de acetato de vinilo, 72,3 % de ácido acético y 5,7 % de agua. Después de la condensación y del enfriamiento subsiguiente a baja temperatura hasta -80°C se obtienen unos 600 g de un producto de la siguiente composición: 18,3 % (= 110 g) de acetato de vinilo, 74,5 % CH₃COOH, 1,9 % de acetaldehído y 4,96 % de agua. En las condiciones parecidas a las de reacción, el 16,7 % del acetato de vinilo conducido a través del catalizador se había desdoblado, por la presencia de agua, en acetaldehído y ácido acético.
- 5.
- 10.
- 15.

N O T A

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

- 1.- Procedimiento de fabricación de ácidos carboxílicos I y de ésteres no saturados de ácidos carboxílicos II, en donde el ácido II puede ser igual que el ácido I, caracterizado porque a un compuesto olefínico se le hace reaccionar con oxígeno molecular o aire en la fase gaseosa a alta temperatura en un catalizador de soporte que contiene compuestos de paladio, en presencia de un aldehído que en cuanto a estructura e índice de carbono corresponde al ácido carboxílico I, y en presencia del ácido carboxílico II, en donde el compuesto olefínico, el aldehído y los ácidos
- 20.
- 25.



carboxílicos contienen respectivamente 2 a 20 átomos de carbono.

5. 2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque a la mezcla gaseosa que hay que transformar se agrega el 0,1 a 30 % en peso de aldehído, calculado sobre el ácido carboxílico II utilizado.

3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque como aldehídos se emplea acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído, isovaleraldehído o benzaldehído.

10. 4.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el aldehído bruto que se obtiene de la condensación y destilación del condensado es conducido de vuelta a la zona de reacción.

15. 5.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el aldehído se elabora por hidrólisis de una parte del éster no saturado, ya formado, del ácido carboxílico II.

20. 6.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el aldehído es elaborado por adición de agua a la mezcla gaseosa que tiene que reaccionar, en el curso de la propia reacción.

25. 7.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque a la mezcla gaseosa que tiene que reaccionar se agrega el 1 a 30 % en peso de agua, calculado sobre el ácido carboxílico II utilizado.

8.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el aldehído es elaborado en una zona de hidrólisis propia por adición de agua a una parte del éster no saturado, ya formado, del ácido carboxílico II.



5. 9.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el aldehído bruto que contiene todavía agua y ésteres, que ha sido obtenido en la condensación y la destilación del condensado y que ha surgido por hidrólisis del éster no saturado, es conducido de vuelta a la zona de reacción.

10. 10.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el gas reaccionante que sale de la zona de reacción contiene todavía, por lo menos, un 1% en volumen, de preferencia 3 a 4 % en volumen, de oxígeno.

15. 11.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el compuesto olefínico que no se ha transformado durante la reacción en el catalizador de soporte, el oxígeno que no ha reaccionado y el ácido carboxílico II que no ha reaccionado y que se ha recuperado después de la conocida condensación y de la separación destilativa del éster no saturado, son conducidos de vuelta, como gas de circulación, a la zona de reacción, juntamente con el ácido carboxílico I formado a partir del aldehído, y en caso de que I y II no sean
20. idénticos se obtienen mezclas de ésteres.

12.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ACIDOS CARBOXILICOS I Y DE ESTERES NO SATURADOS DE ACIDOS CARBOXILICOS II".

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

Madrid, 16 ABR. 1968

Juandy