

371464

12



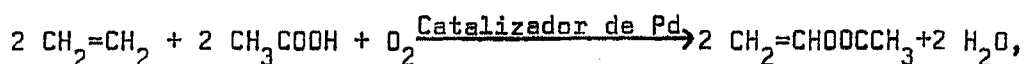
371464

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C07</u>
SUBCLASE <u>C</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
KNAPSACK AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-
lidad alemana, domiciliada en Knapsack
bei Köln (ALEMANIA); por: "PROCEDIMIENTO
PARA LA PREPARACION DE ACETATO DE VINILO".

-----ooo000ooo-----

El acetato de vinilo puede prepararse, de manera conocida, según la ecuación general



a partir de etileno, ácido acético y oxígeno molecular en la
5 fase gaseosa. En este caso, es de gran importancia que los
catalizadores empleados muestren una alta actividad, con el
fin de mantener lo más bajo posible el empleo del paladio,
de fuerte costo. Además, el reactor puede ser reducido de ta
maño en proporción con los mayores rendimientos de cataliza
10 dor, de modo que se alcanza una nueva disminución del costo.
Entre tanto, se han conocido muchos procedimientos, en los
cuales la actividad del paladio empleado es elevada median-
te aditivos especiales, con el fin de llegar a un procedi -
miento rentable. En calidad de activadores se citaron, por



371464

ejemplo, los carboxilatos, especialmente los acetatos, de Li, Na, K, Rb, Cs, o de los metales alcalino-térreos (por ejemplo, Mg, Ca). Además de estos se citaron en calidad de activadores adicionalmente también los metales cobre, oro, zinc, cadmio, estaño, plomo, manganeso, cromo, molibdeno, wolframio, uranio, hierro, cobalto, níquel, niobio, vanadio o tántalo. En calidad de soportes, se indicaron ácido silícico, kieselgur, gel de sílice, tierra de diatomeas, óxido de aluminio, silicato de aluminio, fosfato de aluminio, piedra pómez, carburo de silicio, espinela, amianto, o carbón activo.

El procedimiento conocido se lleva a cabo generalmente conduciendo una mezcla gaseosa de partida a base de etileno, ácido acético y oxígeno sobre el catalizador a temperatura elevada y presión elevada. En este caso el catalizador puede estar dispuesto en forma troceada, granulada o en una forma similar susceptible de ser recorrida por el gas sin gran resistencia a la corriente, en un tubo que puede ser enfriado para evacuar el calor de reacción.

A partir del gas de reacción que abandona el reactor se pueden eliminar por enfriamiento bajo presión las porciones susceptibles de ser condensadas, las cuales constan de acetato de vinilo formado, ácido acético que no ha reaccionado y agua. En este caso, el modo de trabajo bajo presión elevada para la separación por condensación de los productos de reacción es más rentable, ya que los medios de refrigeración con nivel de temperatura especialmente bajo son más caros. El condensado es tratado por destilación de mang

371464



ra conocida, mientras que el gas residual de reacción, después de reemplazar las cantidades consumidas de etileno, ácido acético y oxígeno, y eventualmente después de separar -
5 previamente el ácido carbónico formado, es conducido nuevamente al reactor. El condensado crudo que resulta en la condensación contiene el acetato de vinilo obtenido.

Con vistas a un tratamiento rentable, se desea en los condensados crudos un contenido de acetato de vinilo lo mayor que sea posible - correspondiente a un alto grado de
10 transformación de ácido acético.

Se pudo encontrar, de modo sorprendente, que se pueden lograr altas concentraciones de acetato de vinilo en los condensados crudos o altos grados de transformación de ácido acético así como rendimientos aumentados de catalizador, expresados en gramos de acetato de vinilo/litro de catalizador
15 y hora, si se utiliza una sustancia de soporte, cuyos granos muestren un pequeño diámetro dentro de determinados límites.

Este efecto se hace observable de manera especialmente clara en el caso de sustancias de soporte con tamaños de grano de aproximadamente 1,5 mm de diámetro é inferiores.
20 La sorprendente elevación del rendimiento de catalizador, de la concentración de acetato de vinilo en los condensados crudos, así como del grado de transformación de ácido acético se hace especialmente evidente en el lecho fluidificado con
25 tamaños de grano de catalizador desde 0,1 hasta 0,5 mm de diámetro. Por ejemplo, se alcanzan concentraciones de acetato de vinilo en el condensado crudo de aproximadamente 45% en pe

37 14 64



so con un rendimiento de aproximadamente 1.000 g de acetato de vinilo por litro de catalizador y por hora. Se ha de hacer resaltar, además, que especialmente la evacuación del calor de reacción no plantea ningún tipo de dificultades en el lecho fluidificado con los altos rendimientos de catalizador.

En particular, el invento concierne a un procedimiento para la preparación de acetato de vinilo por reacción de etileno, ácido acético y oxígeno molecular en la fase gaseosa, eventualmente en presencia de gases inertes, a temperaturas de 100 a 250°C, preferiblemente de 150 a 220°C, y a presiones de 1 a 21, preferiblemente de 5 a 11, atmósferas absolutas, en presencia de catalizadores con soporte que constan de paladio metálico, de una sustancia de soporte y eventualmente de activadores, el cual está caracterizado porque se lleva a cabo la reacción con un catalizador con soporte, cuya sustancia de soporte muestra un diámetro de granos de aproximadamente 0,1 a 1,5 mm, preferiblemente de 0,1 a 0,5 mm. Preferiblemente, el soporte consiste en ácido silícico (SiO_2), especialmente en forma de bolas o esferas.

Es especialmente ventajoso realizar la reacción en el lecho fluidificado con un catalizador con soporte, cuya sustancia de soporte consiste en ácido silícico (SiO_2) con un diámetro de granos de aproximadamente 0,1 a 1,5 mm. preferiblemente de 0,1 a 0,5 mm.

Dentro del marco del presente invento también se pueden emplear, sin embargo, las otras sustancias de soporte

371464

12



5 ya citadas al comienzo. Lo mismo ocurre con los activadores allí indicados. Finalmente, para conservar la actividad del catalizador, se pueden añadir a la mezcla gaseosa que ha de ser conducida sobre el catalizador con soporte, uno o varios acetatos alcalinos, o compuestos alcalinos que forman acetatos alcalinos bajo las condiciones de la reacción, en cantidades tales que las pérdidas por evaporación de acetatos alcalinos del catalizador con soporte caliente son repuestas o compensadas.

10 En lugar de ácido acético químicamente puro, se puede emplear también el más barato ácido acético que contiene ácido fórmico, ya que el ácido fórmico experimenta sobre el catalizador con soporte una descomposición casi cuantitativa en dióxido de carbono e hidrógeno, el cual sin embargo
15 se quema inmediatamente con el oxígeno.

EJEMPLO 1 (Ejemplo comparativo)

20 1 kg (= 1,85 litros) de un soporte de ácido silícico en forma de bolas de 2 a 2,5 mm de diámetro fué mezclado é impregnado a fondo con una solución que contenía 11 g de iones de metales nobles, a saber 8 g de Pd⁺⁺ en forma de PdCl₂ y 3 g de Au⁺⁺⁺ en forma de H(AuCl₄). A continuación se secó bajo agitación, con el fin de lograr una distribución
25 uniforme de las sales de metal noble sobre el soporte. La masa seca fué incorporada después, a 40°C, en una solución de hidrato de hidrazina acuosa al 5%, alcalinizada con NaOH ó KOH. Después de terminar la reducción de los compuestos de

371464



5 metal noble para formar los correspondientes metales nobles, se evacuó el líquido situado encima, se lavó a fondo posteriormente con agua destilada y se impregnó la masa todavía húmeda con una solución acuosa al 15% de acetato de potasio, se separó por decantación y se secó a continuación en vacío a 60°C. Este catalizador era apto para el empleo sin tratamiento adicional y contenía, por cada litro, 5,95 g de metales nobles o aproximadamente 0,7% en peso de Pd, 0,26% en peso de Au y 4% en peso de K en forma de CH₃COOK.

10 A través de un horno con catalizador dispuesto en un aparato de circuito cerrado técnico, de 2,8 mm de longitud y 2 litros de contenido de catalizador con la composición - descrita (catalizador de lecho fijo), se hicieron pasar 1,2 m³/ hora de gas de partida con la composición de 61,5% en volumen de C₂H₄, 20,2% en volumen de CH₃COOH, 7,1% en volumen de O₂ y 11,2% en volumen de CO₂ a una presión de entrada de 8 at

15 mósferas absolutas y a una temperatura de reacción de 195°C. Se produjo un tiempo de permanencia de 6,0 segundos; una carga de gas de 2,8 m³ en condiciones normales de mezcla de gas de partida por litro de catalizador y hora y una velocidad de corriente de 48 cm/segundo. Los productos de reacción fueron eliminados desde el gas de reacción por condensación, el ácido acético que no había reaccionado fué separado por destilación, y de nuevo fueron añadidos al gas en circulación

20 después de reemplazar el etileno y el oxígeno que habían reaccionado. Con un rendimiento de acetato de vinilo de 92%, calculado en relación al etileno que había reaccionado en 8,1%,

25

371464



se obtuvo un rendimiento de catalizador de 495 g de acetato de vinilo/litro de catalizador por hora, ó 83,2 g por hora de acetato de vinilo por cada gramo de metal noble. (Pd + Au). El contenido de acetato de vinilo en el condensado era, bajo estas condiciones, de 26,6% en peso, y el grado de transformación de ácido acético era de 22,8%.

EJEMPLO 2

1.350 g (= 3 litros) de un soporte de ácido silícico con un tamaño de partículas de 0,1 a 0,2 mm. fueron mezclados y amasados a fondo con una solución, que contenía 21,95 g de iones de metales nobles a saber 16,1 g de Pd⁺⁺ en forma de PdCl₂ y 5,85 g de Au⁺⁺⁺ en forma de H (AuCl₄). La cantidad de agua de la solución estaba dosificada de tal manera que el líquido fué justamente absorbido por el soporte de ácido silícico. A continuación la masa fué secada a aproximadamente 80°C en una torre de vidrio por introducción de nitrógeno.

La masa seca fué incorporada después a 40°C en una solución de hidrato de hidrazina acuosa al 5%, alcalinizada con lejía de sosa o lejía de potasa. Después de terminar la reducción de los compuestos de metal noble para formar los correspondientes metales nobles, la masa de contacto de catalizador fué filtrada con succión en un gran filtro de succión bajo una campana de nitrógeno, fué lavada a fondo con agua y a continuación fué amasada con una solución concentrada de 110 g de acetato de potasio en agua. Después de secar en va-

371464

12



ción entre 40 y 60°C, la masa de catalizador estaba dispuesta para el empleo y contenía, por cada litro, 7,32 g de metales nobles o aproximadamente 1% en peso de Pd, 0,4% en peso de Au y 3% en peso de K en forma de CH_3COOK .

5 2,5 litros de este catalizador fueron empleados en un reactor de lecho fluidificado. El reactor de lecho fluidificado consistía en un tubo de acero V₄A de 3 metros de longitud, calentado con vapor de agua, y con un diámetro interno de 50 mm. Sobre este tubo de reacción estaba colocado un
10 tubo ensanchado de 125 mm de diámetro, con el fin de evitar pérdidas de catalizador por extracción de polvo. La temperatura de reacción fué medida con termoelementos.

A través de los 2,5 litros empleados de catalizador se hicieron pasar, a una presión de 8 atmósferas absolutas y a una temperatura de 188°C, 10,3 m³ en condiciones normales/hora de un gas, que constaba de

64% en volumen de C_2H_4

16% en volumen de CH_3COOH

8% en volumen de O_2

20 12% en volumen de CO_2

la velocidad de corriente de esta mezcla gaseosa era de 34 cm/segundo, y el tiempo de permanencia era de 4,1 segundos, referido al volumen aparente (2,5 litros) del catalizador, la carga de gas era de 4,12 m³ en condiciones normales por litro
25 de catalizador y por hora.

Los productos de reacción fueron eliminados desde

371464

12 S



el gas de reacción de manera usual. Se obtuvieron 6.000 g por hora de condensado con una composición de

42,8% en peso de acetato de vinilo

11% en peso de agua

46,2% en peso de ácido acético

El rendimiento de catalizador fué de 1.026 g de acetato de vinilo por litro de catalizador y por hora, o 140 g por hora de acetato de vinilo por cada g de metal noble (Pd + Au). El rendimiento de acetato de vinilo fué de 90%, calculado con relación a un grado de transformación de etileno de 11%. El grado de transformación de ácido acético se encontraba en 41%.

Evidentemente, pequeñas porciones de la sustancia de soporte pueden mostrar también un diámetro de granos fuera de los límites citados de 0,1 a 1,5 mm. Es suficiente que al menos 80%, por ejemplo 85%, de la sustancia de soporte se encuentre dentro de estos límites, sin que por ello se salga del marco del presente invento.

N O T A

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1.- Procedimiento para la preparación de acetato de vinilo por reacción de etileno, ácido acético y oxígeno molecular en la fase gaseosa, eventualmente en presencia de gases inertes, a temperaturas de 100 a 250°C, preferiblemente de 150 a 220°C, y a presiones de 1 a 21, preferiblemente 5 a 11, atmósferas absolutas, en presencia de catali-

37 14 64



5 zadores con soporte que constan de paladio metálico, de una sustancia de soporte y eventualmente de activadores, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción con un catalizador con soporte, cuya sustancia de soporte muestra un diámetro de granos de aproximadamente 0,1 a 1,5 mm., preferiblemente 0,1 a 0,5 mm.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia de soporte es ácido silícico, especialmente en forma de bolas.

10 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción en lecho fluidificado.

4.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACETATO DE VINILO".

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

Madrid, 12 SEP. 1969

Juand