

424455

F.C. 18-12-75

Int. Cl.: C07C



1974

424455

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) (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES NO SATURADOS DE  
ACIDOS CARBOXILICOS".

-----  
Memoria descriptiva

Es conocida la obtención de ésteres no saturados  
de ácidos carboxílicos mediante la reacción de olefinas con  
oxígeno y ácidos carboxílicos en catalizadores que contienen  
sales de metales nobles o metales nobles, o bien sus mezclas.  
El procedimiento es puesto en práctica casi siempre en la fa-

424455-



se gaseosa, a presiones normales o presiones de hasta 25 atmósferas, y temperaturas de entre 100 y 250º C.

10 Los catalizadores empleados consisten en sales de metales nobles o metales nobles del grupo secundario VIII y, eventualmente, del grupo secundario I del Sistema Periódico -en especial paladio y sus sales y, eventualmente, adicionalmente oro- o sus mezclas, sobre substratos que, como activa-  
15 dores, contienen sales alcalinas, alcalinoterreas, de cadmio, de oro o de bismuto. Substratos son, por ejemplo, ácido silícico, óxido de aluminio, espinelas, piedra pómez, carbón acti-  
vo. Por lo general se emplean los catalizadores en forma esférica, como piezas extruidas, en forma de tabletas o como granos irregulares.

20 Para la economía del procedimiento es de importancia decisiva el rendimiento de éster por espacio tiempo (cantidad de éster formada a la hora).

25 Numerosas medidas encaminadas a elevar el rendimiento de éster por espacio-tiempo mediante variación de las condiciones de la reacción o del sistema de catalizador, han sido por ello descritas en bibliografía.

30 Así, por ejemplo, el rendimiento de éster por espacio-tiempo puede ser aumentado elevando la temperatura de la reacción y la presión de la reacción. Ahora bien, estas posibilidades son limitadas, puesto que para cada catalizador aumenta por encima de un determinado límite de temperatura la formación de dióxido de carbono, producido como subproducto a costa

424455

- 3 -



de la formación de éster. La gama de temperaturas más favora  
bles está comprendida por lo general entre 150 y 200° C. Asi  
mismo se fomenta también la formación de éster mediante la ele  
35 vación de la presión de la reacción. El rendimiento de éster  
por espacio-tiempo depende también de la concentración del  
oxígeno en la mezcla de la reacción. Ahora bien, el límite  
de inflamabilidad de la mezcla de la reacción se desplaza ha  
cia concentraciones menores de oxígeno al subir la presión,  
40 de modo que también está limitada la posibilidad de un aumen  
to del rendimiento por medio de la elevación de la presión.  
En la técnica se eligen por lo tanto generalmente presiones  
de la reacción de entre 5 y 10 atmósferas. Otras posibilida  
des de mejorar los rendimientos de éster por espacio-tiempo  
45 estriban en variar los substratos para los componentes de ag  
tividad catalizadora, o también en variar el tamaño de grano  
de los substratos. De este modo se han conseguido, por ejemplo,  
en el caso del acetato de vinilo, rendimientos por espacio-  
tiempo de hasta 495 g/l. en reactores de lecho fijo.

50                   Ante la natural sorpresa se ha podido comprobar aho  
ra que el rendimiento por espacio-tiempo de catalizadores co  
nocidos se puede aumentar de manera sustancial, elevando para  
ello dentro de una gama estrecha la proporción de metales no  
bles y el contenido de activadores, al mismo tiempo que se va  
55 ría la proporción entre la parte de metal noble y la parte de  
activador. Así, por ejemplo, no se produce ningún efecto mar-

424455

- 4 -



cadamente positivo cuando se aumenta exclusivamente el contenido de metales nobles. Tampoco elevando la cantidad de activadores de manera alícuota correspondientemente a la elevación de la parte de metales nobles, se puede conseguir un aumento del rendimiento de éster por espacio-tiempo. Ni se puede conseguir tampoco un aumento notable del rendimiento por espacio-tiempo cuando el contenido de metales nobles en el catalizador sobrepasa un valor límite. Esto se pone de manifiesto confrontando los resultados explicados en los ejemplos. La comparación del ejemplo Ia) con el Ih), por ejemplo, demuestra que en el caso del acetato de vinilo, y partiendo de un catalizador de contacto normalizado (ejemplo Ia) conocido en la bibliografía, la elevación del contenido de metales nobles desde 1 a 5 % en peso aporta tan solo un aumento del rendimiento de acetato de vinilo por espacio-tiempo desde 320 g/l por hora, hasta 360 g/l por hora. La comparación del ejemplo Ia con los Ib y Ic demuestra asimismo, que una elevación alícuota de la parte de metal noble y de la parte de activador con relación al catalizador de contacto normalizado del ejemplo Ia, origina exclusivamente un aumento de 20 a 40 g/l. hora del rendimiento de acetato de vinilo por espacio-tiempo. Frente a esto se puede alcanzar rendimientos de acetato de vinilo por espacio-tiempo de hasta 903 g/l, elevando para ello la cantidad de metales nobles y de activadores en una relación determinada, tal como en los ejemplos Id y Ig.

424455

- 5 -

57 MA



El procedimiento conforme al invento es apropiado especialmente para la obtención de acetato de vinilo a partir de ácido acético y etileno, si bien puede ser aplicado también empleando otras olefinas que no sean etileno, tales como, por ejemplo, propileno, isobutileno, butileno, penteno, hexeno, o cicloolefinas, tales como ciclohexeno, para la obtención de ésteres no saturados, siempre que los catalizadores conocidos por la bibliografía, empleados para la olefina o cicloolefina de cada caso, se modifiquen de manera correspondiente al procedimiento de acuerdo con el invento. En el caso de la obtención de acetato alílico a partir de propileno, ácido acético y oxígeno, se puede elevar de este modo el rendimiento por espacio-tiempo desde 370 g/l. hora, hasta 750 g/l. hora.

Con el método de trabajo reivindicado se ha hallado ahora un procedimiento para la obtención de ésteres no saturados de ácidos carboxílicos, mediante la reacción de olefinas o cicloolefinas con ácidos carboxílicos y oxígeno en la fase gaseosa en catalizadores que contienen sales de metales nobles o metales nobles del grupo VIII del Sistema Periódico, así como, en calidad de activadores, sales alcalinas y/o alcalinotérricas, eventualmente mezcladas con otras sales y sobre substratos, a temperaturas de entre 100 y 250° C y presiones de entre 2 y 20 atmósferas, procedimiento que está caracterizado por el hecho de que el contenido de metales nobles en el cata

424455

- 6 -



110 lizador es de entre 1,2 y 5 % en peso, y porque la relación entre la parte de metal de cada uno de los activadores, y la parte de metales nobles, es de entre 0,5 y 3. El contenido de metales nobles asciende preferentemente a 1,3 - 3 % en peso, y la relación entre la parte metálica de cada uno de los activadores, y la parte de metales nobles, asciende con preferencia a 0,7 hasta 2 y, de manera especialmente preferente, a 1 - 2.

115 Mediante el procedimiento conforme al invento no solamente se pueden aumentar los rendimientos de ésteres por espacio-tiempo sustancialmente con respecto a los procedimientos conocidos hasta ahora, sino que también las conversiones de los ácidos carboxílicos empleados y de la olefina utilizada son más elevadas. De ello resulta una concentración de éster más alta en los condensados que son elaborados. La elaboración de soluciones de ésteres concentrados requiere un gasto de destilación menor que la separación destilativa de mezclas diluidas.

125 El procedimiento de acuerdo con el invento será explicado por los ejemplos siguientes:

Disposición de ensayo (véase el dibujo esquemático):

130 La mezcla de olefina o respectivamente cicloolefina, oxígeno y CO<sub>2</sub>, es hecha pasar por un evaporador 1 de ácido carboxílico, conformado a manera de columna de burbujas, en el que tiene lugar la carga de la corriente de gas con el ácido carbo-

424455

- 7 -



135 xílico correspondiente. La mezcla de gases que abandona el evaporador 1 de ácido carboxílico es alimentada al reactor 2 a través de una conducción encamisada, caldeada mediante vapor. El reactor consiste en un tubo encamisado de 5,60 m de largo y 32 mm de diámetro interior. La cantidad de carga de catalizador asciende a 4,4 litros. La evacuación del calor de la reacción tiene lugar mediante agua hirviendo en la camisa exterior.

140 La mezcla de gases que abandona el reactor se enfría a aproximadamente 5°C en el condensador 3, refrigerado por salmuera. Las partes condensables -ácido carboxílico no convertido, éster formado, agua- se licúan y se distienden a través del recipiente intermedio 4 en el recipiente colector

145 5. El gas residual que queda -olefina o respectivamente cicloolefina sin reaccionar, oxígeno sin reaccionar, CO<sub>2</sub> formado como subproducto- es devuelto al reactor a través del compresor 6. La olefina consumida es sustituida por olefina nueva en el lado de aspiración del compresor, mediante mantenimiento de presión. El oxígeno consumido es alimentado en el lado de presión del compresor. El CO<sub>2</sub> formado en la reacción como subproducto, es retirado como gas de escape del sistema, a efectos de mantener condiciones estacionarias.

150

Ejemplos:

155

I. Obtención de acetato de vinilo

a) 4,4 litros de substrato de ácido silícico en forma esfé

424455

- 8 -



160 rica con un diámetro de 4 - 6 mm, se impregnan con una solución en ácido acético de acetato de paladio, acetato potásico, acetato de cadmio. Después del secado, el catalizador contiene 1 % en peso de paladio, 1,5 % en peso de cadmio y 1,9 % en peso de potasa en forma de sus acetatos.

165 Sobre el catalizador se hacen pasar, en la disposición de ensayo descrita, a la hora 20 Nm<sup>3</sup> de una mezcla de gases de la composición siguiente:

Etileno	58,6% en vol.
Acido acético (peso molecular calculado: 60)	15 " "
Oxígeno	6,4 " "
CO <sub>2</sub> , inertes	20 " "

170 La temperatura en el catalizador se ajusta a 183<sup>o</sup> C mediante la correspondiente regulación de la presión del vapor en la camisa exterior del reactor. La presión a la entrada del reactor se ajusta a 9 atmósferas. En el recipiente de condensado 5 se obtienen a la hora 8,7 kg de una mezcla de la composición siguiente:

175

Acido acético	80,5% en peso
Acetato de vinilo	16,1 " "
Agua	3,4 " "

180 El rendimiento de acetato de vinilo por espacio-tiempo asciende a 320 g/l. hora.

424455



185 b) La disposición de ensayo y las condiciones de la reacción son las mismas que en el ejemplo Ia. El reactor contiene 4,4 litros de un catalizador con el mismo substrato que en a), si bien el catalizador contiene 1,5 % en peso de paladio, 2,25 % en peso de cadmio, 2,9 % en peso de potasio en forma de sus acetatos.

A la hora se obtienen 8,85 kg. de condensado bruto. La composición asciende a

	Acido acético	79,0% en peso
190	Acetato de vinilo	17,0 " "
	Agua	4,0 " "

El rendimiento de acetato de vinilo por espacio-tiempo asciende a 340 g/l. hora.

195 c) La disposición de ensayo y las condiciones de la reacción son las mismas que en el ejemplo Ia. El catalizador contiene en cambio 2,5 % en peso de paladio, 3,7 % en peso de cadmio, 4,7 % en peso de potasio, en forma de sus acetatos.

200 A la hora se obtienen 8,9 kg de condensado bruto de la composición siguiente:

	Acido acético	77,2% en peso
	Acetato de vinilo	17,8 " "
	Agua	5,0 " "

205 El rendimiento de acetato de vinilo por espacio-tiempo asciende a 360 g/l. hora.

424455



210 d) La disposición de ensayo y las condiciones de la reacción son las mismas que en el ejemplo Ia. Ahora bien, el catalizador contiene 2,0 % en peso de paladio, 1,8 % en peso de cadmio, 2,0 % en peso de potasio, en forma de sus acetatos.

A la hora se obtienen 10,0 kg de condensado bruto de la composición siguiente:

215	Acido acético	53,1% en peso
	Acetato de vinilo	37,6 " "
	Agua	9,3 " "

El rendimiento de acetato de vinilo por espacio-tiempo asciende a 835 g/l. hora.

220 g) La disposición de ensayo y las condiciones de la reacción son las mismas que en el ejemplo Ia.

El catalizador contiene 2,5 % en peso de paladio, 1,8 % en peso de cadmio, 2,0 % en peso de potasio, en forma de sus acetatos.

A la hora se obtienen 10,2 kg de condensado bruto de la composición siguiente:

225	Acido acético	51,3% en peso
	Acetato de vinilo	39,0 " "
	Agua	9,7 " "

El rendimiento de acetato de vinilo por espacio-tiempo asciende a 903 g/l. hora.

424455



230 h) La disposición de ensayo y las condiciones de la reacción son las mismas que en el ejemplo Ia.

El catalizador contiene 5 % en peso de paladio, 1,8 % en peso de cadmio, 2 % en peso de potasio en forma de sus acetatos.

235 A la hora se obtienen 8,9 kg de condensado bruto de la composición siguiente:

Acido acético	77,0%	en peso
Acetato de vinilo	17,7	" "
Agua	5,3	" "

240 El rendimiento de acetato de vinilo por espacio-tiempo asciende a 360 g/l. hora.

i) La disposición de ensayo y las condiciones de la reacción son las mismas que en el ejemplo Ia.

245 4,4 litros de substrato del catalizador conforme a Ia se impregnan con una solución en ácido acético de acetato de paladio, acetato potásico, aurato de bario. Después de seco, el catalizador contiene 1,4 % en peso de paladio, 0,4 % en peso de oro, 2,0 % en peso de potasio y 0,3 % en peso de bario.

250 A la hora se obtienen 9,7 kg de condensado bruto de la composición siguiente:

Acido acético	58,7%	en peso
Acetato de vinilo	33,9	" "
Agua	7,4	" "

424455



107

255 El rendimiento de acetato de vinilo por espacio-tiempo asciende a 746 g/l. hora.

## II. Acetato alílico

El conjunto de aparatos es el mismo que en los ejemplos Ia-i. La temperatura de la reacción asciende a 185° C, y la presión a la entrada del reactor, a 7,0 atmósferas.

260 A la hora son hechos pasar a través del reactor 11,4 Nm<sup>3</sup> de un gas de la composición siguiente:

	Propileno	40% en vol.
	Acido acético (peso molecular calculado de 60)	20,8 " "
265	CO <sub>2</sub> e inertes.	31,7 " "
	Oxígeno	7,5 " "

a) 4,4 litros del substrato conforme al ejemplo Ia se impregnan con una solución en ácido acético de acetato de paladio, aurato de bario, acetato de bismuto, acetato potásico. El catalizador contiene, después de seco, 0,9 % en peso de paladio, 0,3 % en peso de oro, 1,2 % en peso de bismuto, 2,9 % en peso de potasio.

270 En las condiciones de reacción indicadas más arriba, se obtienen a la hora 7,3 kg de condensado bruto de la composición siguiente:

	Acido acético	72,6% en peso
	Acetato alílico	22,2 " "
	Agua	5,2 " "

280 El rendimiento de acetato alílico por espacio-tiempo asciende a 370 g/l. hora.

424455



285 b) La disposición de ensayo y las condiciones de la reacción son las mismas que en el ejemplo IIa.  
El catalizador contiene, después de seco 1,8 % en peso de paladio, 0,5 % en peso de oro, 1,22 % en peso de bismuto, 2,9 % en peso de potasio.  
A la hora se obtienen 8,5 kg de condensado bruto de la composición siguiente:

	Acido acético	50,7% en peso
	Acetato alílico	40,0 " "
290	Agua	9,3 " "

El rendimiento de acetato alílico por espacio-tiempo asciende a 750 g/l. hora.

295 c) La disposición de ensayo y las condiciones de la reacción son las mismas que en los ejemplos II a y b.  
El catalizador contiene 1,8 % en peso de paladio, 0,5 % en peso de oro, 2,4 % en peso de bismuto, 5,8 % en peso de potasio.

A la hora se obtienen 7,4 kg de condensado bruto de la composición siguiente:

300	Acido acético	71,2% en peso
	Acetato alílico	22,7 " "
	Agua	6,1 " "

El rendimiento de acetato alílico por espacio-tiempo asciende a 380 g/l. hora.

305

Esta Patente de invención se corresponde a la depo-

424455



310 sitada en Alemania (República Federal Alemana) con el número P 23 15 037.0 y tiene prioridad de fecha 26 de marzo de 1973 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión de París.

REIVINDICACIONES

- 315 1). Procedimiento para la obtención de ésteres no saturados de ácidos carboxílicos mediante la reacción de olefinas o cicloolefinas con ácidos carboxílicos y oxígeno en la fase gaseosa, en catalizadores que contienen sales de metales nobles o metales nobles del grupo VIII del Sistema Periódico, así como, en calidad de activadores, sales alcalinas y/o alcalinotérreas, eventualmente mezcladas con otras sales, sobre substratos, a temperaturas de entre 100 y 250º C, y presiones de entre 2 y 20 atmósferas, caracterizado porque el contenido de metales nobles en el catalizador es de entre 1,2 y 5 % en peso, y porque la relación entre la parte de metal de cada uno de los activadores y la parte de metales nobles es de entre 0,5 y 3.
- 320 2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque el contenido de metales nobles en el catalizador es de entre 1,3 y 3 % en peso.
- 325 3). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado porque la relación entre la parte de metal de cada uno de los activadores y la parte de metales nobles es de 0,7 y 2, con preferencia de entre 1 y 2.
- 330

424455

- 15 -



4). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES NO SATURADOS DE ACIDOS CARBOXILICOS"

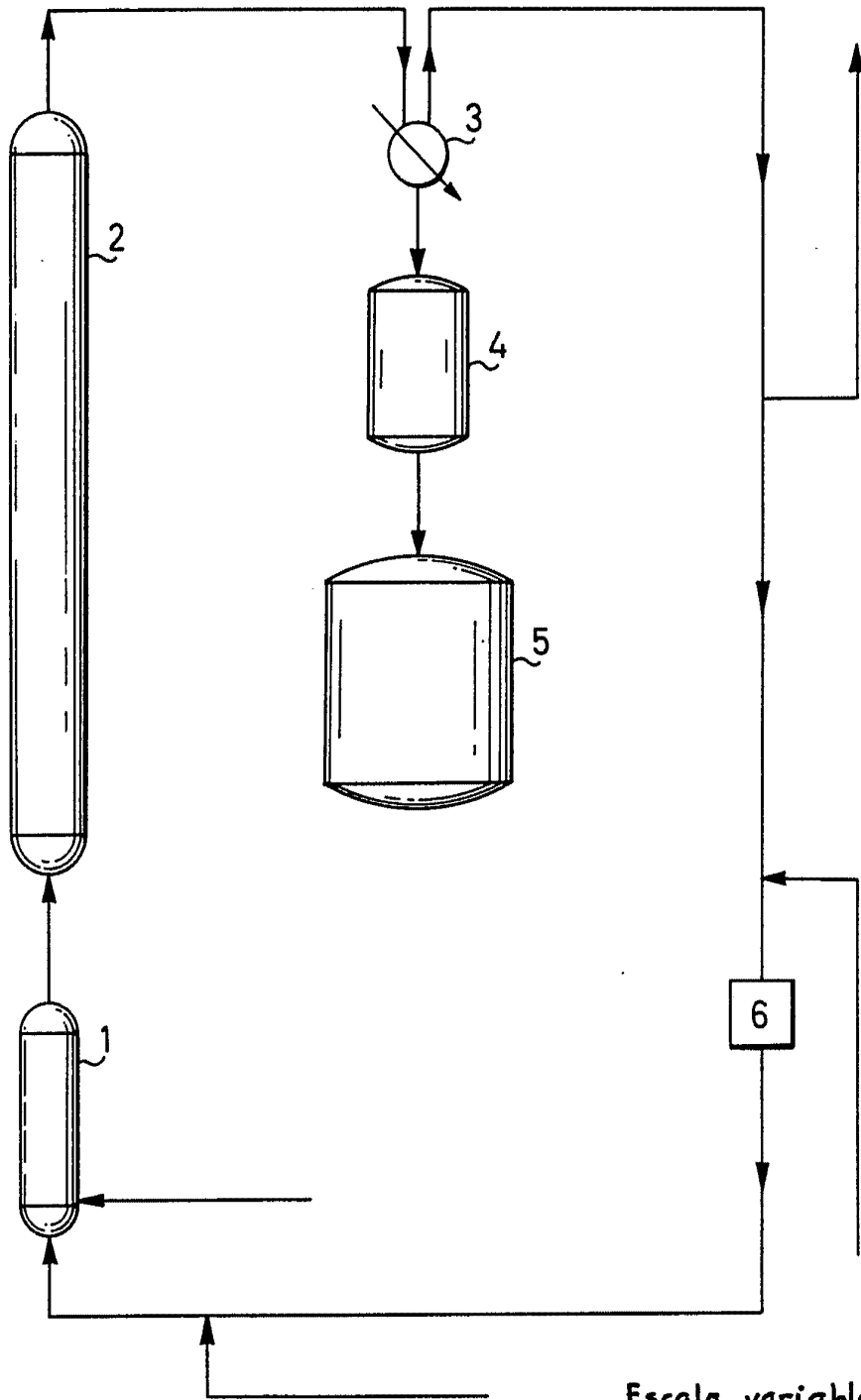
Esta Memoria consta de quince hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 20 de Marzo de 1974

Handwritten signature or initials, possibly "Ch" or similar, written in dark ink.

Handwritten signature or initials, possibly "SA", written in dark ink and underlined.

424455



Escala variable  
Madrid, 20 Marzo 1974

*Chas*