



24 FEB. 1978  
CONGRUO

NUMERO	454.390
FECHA DE PRESENTACION	18 DIC. 1976

ES 21 A 1

**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES: (31) NUMEROS 541.799	(32) FECHA 18 Diciembre 1.975	(33) PAIS U.S.A.
--	----------------------------------	---------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B01J 23/44, 23/52, 31/04	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA - - - -
--------------------------	--	---

(64) TITULO DE LA INVENCION  
**"Procedimiento para la preparaci6n de 6steres org6nicos insatura-  
dos"**

(71) SOLICITANTE (S)  
**NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION**

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
**99 Park Avenue, New York, N.Y., U.S.A.**

(72) INVENTOR (ES)  
**Raymond Curwood Bartsch**

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE  
**H. Carell Sufol**

**POOR  
QUALITY**

P A T E N T E      D E      I N V E N C I O N

por VEINTE años

solicitada en España, a favor de NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION, de nacionalidad norteamericana domiciliada en 99 Park Avenue, New York, N.Y., U.S.A., por "Procedimiento para la preparación de ésteres orgánicos insaturados", con prioridad de la solicitud norteamericana nº 641.799 de fecha 13 Diciembre 1975. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

- La presente invención se refiere a la preparación y uso de una nueva composición catalítica soportada en la preparación de ésteres orgánicos insaturados. Más particularmente, la invención se refiere a los catalizadores de metales nobles del Grupo VIII, tales como paladio metálico, soportado sobre un vehículo de alúmina, en que la alúmina tiene determinadas características prescritas que le permiten resistir el ataque de los ácidos carboxílicos durante el uso prolongado. La composición catalítica soportada es especialmente útil en la fabricación de ésteres orgánicos insaturados en que el catalizador se pone en contacto con una mezcla gaseosa que comprenda un compuesto olefínico, oxígeno y un ácido carboxílico alifático inferior a temperaturas y presio-
- 5.
- 10.

nes elevadas. - - - - -

- En los últimos años ha existido un considerable interés comercial en el proceso en fase vapor revelado en la patente US 3.190.912 para la preparación de ésteres orgánicos insaturados, tales como acetato de vinilo, a partir de compuestos olefínicos, ácidos orgánicos y oxígeno. Los catalizadores que contienen paladio metálico, soportado sobre un vehículo de alúmina, han demostrado ser particularmente útiles en un proceso para la preparación de acetato de vinilo a partir de una mezcla gaseosa de etileno, ácido acético y oxígeno. La actividad y/o la estabilidad de tales composiciones catalíticas se han mejorado por medio del uso de varios activadores incluyendo acetatos de metales alcalinos, especialmente acetato sódico y potásico, así como de ciertos metales, tales como oro y platino. La patente US 3.190.912 describe también la fabricación de otros ésteres insaturados por variación de los reaccionantes a base de compuesto olefínico y de ácido carboxílico. La preparación de acetato de alilo por medio de procedimientos relacionados se describe adicionalmente en la memoria de la solicitud de patente US 330.535 que ha sido publicada en el Boletín Oficial norteamericano, página 1640, 28 Enero 1975, bajo el "Trial Voluntary Protest Program". - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- A pesar de las mejoras de actividad y/o de estabilidad de la composición catalítica que se han logrado hasta ahora mediante el uso de varios activadores, las composiciones catalíticas a base de metales nobles del Grupo VIII, em-
- 25.

- pleadas en procesos en fase vapor, sufren aún de una pérdida gradual de actividad bajo el uso prolongado y por consiguiente requieren una regeneración periódica a fin de mantener la actividad deseada. En las patentes US 3.650.983 y 3.879.311
5. se indican métodos destinados a superar la pérdida de actividad catalítica, los cuales métodos están dirigidos a un proceso de regeneración de un catalizador metálico noble del Grupo VIII, soportado sobre un vehículo de alúmina, utilizado en un proceso de acetato de vinilo en fase vapor. - - - -
10. Se ha hallado ahora que la actividad catalítica no es el único criterio para determinar la vida del catalizador y que los intentos anteriores de reactivar la composición catalítica por técnicas de lavado o por regeneración no aseguran una larga vida del catalizador. Más específicamente, se
15. ha hallado que durante el uso tiene lugar una pérdida de alúmina respecto a la composición catalítica a régimen constante y que el vehículo de alúmina presenta una seria pérdida de resistencia al aplastamiento. No sólo existe una notoria disminución de la resistencia media al aplastamiento, sino que
20. el porcentaje de alúmina que tiene menos de la resistencia al aplastamiento mínima prescrita aumenta drásticamente bajo prolongado uso, por ejemplo en la síntesis en fase vapor de acetato de vinilo. De hecho, la pérdida de resistencia al aplastamiento es tan importante que la vida útil del catalizador
25. de metal noble del Grupo VIII puede quedar realmente limitada por la disminución de la resistencia al aplastamiento. Se ha determinado además que la pérdida de alúmina respecto al vehículo y el descenso concomitante de la resistencia física del

- vehículo estaban causados por la presencia de un ácido carboxílico inferior en la mezcla de carga, por ejemplo ácido acético, en los procesos en fase vapor de acetato de vinilo. Este ácido reacciona con la alúmina bajo las condiciones del proceso, para formar sales de aluminio, y en la reactivación periódica, tal como se indica en la patente US 3.650.933, estas sales se eliminan con las aguas de lavado. No han tenido éxito los intentos de solucionar este problema por técnicas que podrían estabilizar los vehículos de alúmina empleados actualmente contra el ataque del ácido acético. Además, los esfuerzos para hallar un vehículo más estable estuvieron perjudicados por la falta de conocimientos en cuanto a los factores que determinan si el vehículo del catalizador tiene la estabilidad deseada cuando se halla en uso. - - - - -
- 5.
- 10.
15. Un vehículo mejorado de alúmina para una composición catalítica empleada en la síntesis en fase vapor de acetato de vinilo es el objeto de la patente US 3.557.767. Esta patente prescribe el uso de una alúmina de alta pureza, con una pureza no inferior al 99% y con un área superficial de 60 a 150 m<sup>2</sup>/g. Se ha dicho que el catalizador de paladio metálico soportado sobre tal alúmina tiene una actividad catalítica mejor y más alta. Aunque se cita la mejor vida del catalizador ("estabilidad" tal como se define en la presente invención), esta ventaja está relacionada con el uso de presiones parciales bajas del ácido carboxílico orgánico y del oxígeno, durante la síntesis, en vez de con la mejora del vehículo de alúmina. No es recomendable el uso de presiones parciales bajas de ácido para la síntesis dado que no sólo disminuye
- 20.
- 25.

el caudal de producción sino que puede hacer que la mezcla gaseosa de carga de reacción quede en la gama explosiva. -

- Un uso de los vehículos de alúmina de alta pureza en las composiciones catalíticas para el proceso de acetato de vinilo en fase vapor se revela también en la publicación de las patentes japonesas 24873, 24874 y 24876, todas las cuales fueron publicadas el 7 Julio 1972. Estas publicaciones de patentes cubren una variedad de las denominadas "alúminas de alta pureza" y se ha dicho que los catalizadores preparados sobre estos vehículos tienen mejor actividad y/o estabilidad catalítica. Así, por ejemplo, la publicación de la patente japonesa 24.873 se refiere a una alúmina que no contiene substancialmente delta-alúmina y de una pureza del 95% o superior. Aunque pueden hallarse presentes tanto la forma de alúmina delta como alfa, se describe también el uso de un vehículo de alúmina en que toda la alúmina se halla en forma alfa. Además, esta publicación de patente preconiza un vehículo de alúmina que tiene un área superficial de 5 a 120 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poros de 0,20 a 0,40 cc/g. La publicación de la patente japonesa 24874 logra una mejor actividad catalítica en la síntesis del acetato de vinilo por utilización como vehículo de sílice-alúmina que tiene un contenido de alúmina de 50 a 95%, un área superficial de 10 a 150 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poros de 0,3 a 0,7 cc/g y un contenido de alfa-alúmina inferior a 5%. Por otra parte, la publicación de la patente japonesa 24876 preconiza al uso de un vehículo de alúmina de pureza del 95% o superior que tiene un contenido de delta-alúmina de 5% o menos, un área superficial de 5 a 120 m<sup>2</sup>/g, un volumen
5. de vinilo en fase vapor se revela también en la publicación de las patentes japonesas 24873, 24874 y 24876, todas las cuales fueron publicadas el 7 Julio 1972. Estas publicaciones de patentes cubren una variedad de las denominadas "alúminas de alta pureza" y se ha dicho que los catalizadores preparados sobre estos vehículos tienen mejor actividad y/o estabilidad catalítica. Así, por ejemplo, la publicación de la patente japonesa 24.873 se refiere a una alúmina que no contiene substancialmente delta-alúmina y de una pureza del 95% o superior. Aunque pueden hallarse presentes tanto la forma de alúmina delta como alfa, se describe también el uso de un vehículo de alúmina en que toda la alúmina se halla en forma alfa. Además, esta publicación de patente preconiza un vehículo de alúmina que tiene un área superficial de 5 a 120 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poros de 0,20 a 0,40 cc/g. La publicación de la patente japonesa 24874 logra una mejor actividad catalítica en la síntesis del acetato de vinilo por utilización como vehículo de sílice-alúmina que tiene un contenido de alúmina de 50 a 95%, un área superficial de 10 a 150 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poros de 0,3 a 0,7 cc/g y un contenido de alfa-alúmina inferior a 5%. Por otra parte, la publicación de la patente japonesa 24876 preconiza al uso de un vehículo de alúmina de pureza del 95% o superior que tiene un contenido de delta-alúmina de 5% o menos, un área superficial de 5 a 120 m<sup>2</sup>/g, un volumen
10. de alúmina que no contiene substancialmente delta-alúmina y de una pureza del 95% o superior. Aunque pueden hallarse presentes tanto la forma de alúmina delta como alfa, se describe también el uso de un vehículo de alúmina en que toda la alúmina se halla en forma alfa. Además, esta publicación de patente preconiza un vehículo de alúmina que tiene un área superficial de 5 a 120 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poros de 0,20 a 0,40 cc/g. La publicación de la patente japonesa 24874 logra una mejor actividad catalítica en la síntesis del acetato de vinilo por utilización como vehículo de sílice-alúmina que tiene un contenido de alúmina de 50 a 95%, un área superficial de 10 a 150 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poros de 0,3 a 0,7 cc/g y un contenido de alfa-alúmina inferior a 5%. Por otra parte, la publicación de la patente japonesa 24876 preconiza al uso de un vehículo de alúmina de pureza del 95% o superior que tiene un contenido de delta-alúmina de 5% o menos, un área superficial de 5 a 120 m<sup>2</sup>/g, un volumen
15. de alúmina en que toda la alúmina se halla en forma alfa. Además, esta publicación de patente preconiza un vehículo de alúmina que tiene un área superficial de 5 a 120 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poros de 0,20 a 0,40 cc/g. La publicación de la patente japonesa 24874 logra una mejor actividad catalítica en la síntesis del acetato de vinilo por utilización como vehículo de sílice-alúmina que tiene un contenido de alúmina de 50 a 95%, un área superficial de 10 a 150 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poros de 0,3 a 0,7 cc/g y un contenido de alfa-alúmina inferior a 5%. Por otra parte, la publicación de la patente japonesa 24876 preconiza al uso de un vehículo de alúmina de pureza del 95% o superior que tiene un contenido de delta-alúmina de 5% o menos, un área superficial de 5 a 120 m<sup>2</sup>/g, un volumen
20. de alúmina que tiene un área superficial de 5 a 120 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poros de 0,20 a 0,40 cc/g. La publicación de la patente japonesa 24874 logra una mejor actividad catalítica en la síntesis del acetato de vinilo por utilización como vehículo de sílice-alúmina que tiene un contenido de alúmina de 50 a 95%, un área superficial de 10 a 150 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poros de 0,3 a 0,7 cc/g y un contenido de alfa-alúmina inferior a 5%. Por otra parte, la publicación de la patente japonesa 24876 preconiza al uso de un vehículo de alúmina de pureza del 95% o superior que tiene un contenido de delta-alúmina de 5% o menos, un área superficial de 5 a 120 m<sup>2</sup>/g, un volumen
25. de alúmina de pureza del 95% o superior que tiene un contenido de delta-alúmina de 5% o menos, un área superficial de 5 a 120 m<sup>2</sup>/g, un volumen

- de poros de 0,20 a 0,40 cc/g, un diámetro de partículas de 2 a 5 mm y en que el 90% o más del paladio metálico está situado en el área que se halla por encima de 10% respecto a la superficie del vehículo. La estabilidad del vehículo bajo las condiciones reales del proceso no se mencionan ni se hallan implícitas en ninguna de las anteriores patentes. Como se ha indicado anteriormente, los catalizadores del tipo descrito, cuando se utilizan en el proceso de síntesis, requieren una reactivación o regeneración periódicas. Durante la síntesis y la reactivación o regeneración estos catalizadores se hallan expuestos a condiciones que fomentan la degradación del vehículo. La experiencia ha demostrado que los vehículos de alúmina de alta pureza con una baja área superficial y un alto contenido de alfa-alúmina cristalina son más resistentes a la degradación. Por ejemplo, los vehículos que contienen sílice no pueden reactivarse según la patente US 3.650.983 sin una pérdida considerable de sílice y los vehículos que contienen más del 2 al 5% de theta-alúmina sufren un rápido ataque por los ácidos carboxílicos que provocan el hinchado del vehículo y la obstrucción del reactor. Incluso el alfa-alúmina sufre ataque por los ácidos carboxílicos pero el régimen de ataque es considerablemente inferior si las cristalitas de alúmina son grandes (alto grado de alfa-alúmina cristalina). - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Otra patente que se refiere a un catalizador que contiene paladio metálico soportado sobre un vehículo de alúmina es la patente US 3.883.442. En este caso, se prepara el soporte de alúmina modificada por impregnación de una alúmina de alta área superficial con un compuesto de boro que con la
- 25.

calcinación proporciona  $B_2O_3$ , secando la alúmina impregnada y calcinándola entonces a una temperatura del orden de 675° a 1.400°C. El vehículo de alúmina así preparado tiene un área superficial de entre unos 5 a 100, preferentemente 20 a 70  $m^2/g$  y una porosidad de aproximadamente 0,2 a 0,8, preferentemente 0,3 a 0,7ml/g. En la anterior patente, la adición de los compuestos de boro está destinada a impedir la conversión de la alúmina en la forma alfa, altamente cristalina, al tiempo que a mantener alta el área superficial. Tal alúmina no cumpliría los requisitos del vehículo indicado en la presente invención. - - - - -

Todas las patentes mencionadas anteriormente hacen observar la importancia del método de fabricación del vehículo de alúmina. La gran variedad de propuestas de estas patentes sugiere también que la base para la elección de las propiedades físicas y químicas del vehículo de alúmina que asegurarían la mejora deseada de la vida del catalizador no resultan fácilmente evidentes y además que la elección de la combinación correcta de propiedades es extremadamente difícil. - - - - -

Según la presente invención se ha hallado ahora que la vida del catalizador de una composición catalítica del Grupo VIII soportada sobre alúmina puede mejorarse notoriamente siempre que el vehículo de alúmina tenga ciertas características muy específicas. - - - - -

Más específicamente, se ha hallado que, a fin de minimizar la pérdida real de alúmina del vehículo durante el

tratamiento y mantener por ello la necesaria resistencia al aplastamiento, el contenido de alfa-alúmina cristalina del vehículo debe ser mayor de 95% y preferentemente mayor de 98%, el contenido combinado o total de calcio y magnesio debe ser inferior a unas 750 ppm y preferentemente inferior a 200 ppm, y el área superficial debe hallarse dentro de la gama de unos 2 a 6 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de unos 3 a 4,5 m<sup>2</sup>/g. Con una alúmina que tenga estas características, el cargado de ácido carboxílico será inferior de unas 1,5 en 200 horas, preferentemente inferior de 1% en 200 horas, y se mejorará la capacidad del vehículo de alúmina para resistir ataque de ácido carboxílico. - - - - -

El vehículo de alúmina preparado y utilizado según esta invención está destinado a emplearse conjuntamente con metales nobles del Grupo VIII y en general conjuntamente con activadores carboxilato de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, preferentemente acetato de metal alcalino. El catalizador que contiene metal noble del Grupo VIII puede contener opcionalmente otros metales, como los metales del Grupo V a VIII del sistema periódico o sus sales. Se comprenderá que pueden emplearse otros activadores y promotores con los metales nobles del Grupo VIII y que pueden hallarse soportados, sobre el vehículo de alúmina, otros metales catalíticos, ya sea solos, ya sea mezclados con los metales nobles del Grupo VIII.

Como se ha indicado anteriormente, los catalizadores soportados sobre alúmina preparados y utilizados según esta invención han demostrado ser especialmente aplicables en procesos que se refieren a la fabricación de ésteres orgánicos

5. insaturados por medio de la oxidación de compuestos olefínicos. La preparación de acetato de vinilo por el proceso en fase vapor descrita en la patente US. 3.190.312, que se cita aquí a título de referencia, es uno de los procesos comerciales importantes en los que pueden utilizarse eficazmente los catalizadores soportados sobre alúmina. Otro proceso implica la reacción de propileno con ácido acético en presencia de oxígeno, para formar acetato de alilo. - - - - -

10. A los fines de esta invención, se dan las siguientes definiciones: (1) "pureza de alúmina" significa el óxido de aluminio porcentual en peso del vehículo, (2) "actividad catalítica" (o actividad) es el régimen al cual el catalizador produce el producto deseado, (3) "estabilidad catalítica" significa la capacidad del catalizador de mantener cierto nivel de actividad durante largos períodos de tiempo y (4) "vida del catalizador" se refiere al tiempo durante el cual el catalizador mantiene la estabilidad. Como resultará claro en la siguiente exposición, la vida del catalizador incluye la estabilidad del vehículo que es la capacidad del vehículo de resistir degradación cuando el catalizador se utiliza bajo las condiciones de trabajo. - - - - -

15.

20.

La especificación del vehículo de alúmina preparado y utilizado según esta invención es como sigue:

	<u>Gama amplia</u>	<u>Gama preferida</u>
Alúmina, % peso	99	99,5
Theta-alúmina, % peso	3	1,5

	<u>Gama amplia</u>	<u>Gama preferida</u>
Alfa-óxido de aluminio cristalino, % peso	96	98
Total calcio más magnesio, ppm	750	200
Área superficial, m <sup>2</sup> /g	2-6	3-4,5
Densidad en masa, g/cc	1,35 max.	1,30 max.
Resistencia al aplastamiento, media lbs (1)	20-45	23-33
Cargado con ácido (2)		
(20 h), % peso	0,75	0,5
(72 h), % peso	1,0	0,75
(200 h), % peso	1,5	1,0

(1) 1 lb = 0,453 kg

(2) ácido acético

5. El vehículo de alfa-óxido de aluminio cristalino de alta pureza utilizado en la formulación de las composiciones catalíticas preparadas y utilizadas según esta invención puede también contener cantidades muy pequeñas de impurezas metálicas tales como de hierro, titanio, antimonio, arsénico, cromo, cobre, plomo y similares. De manera general, las otras impurezas metálicas se hallan presentes en cantidades totales que no exceden de unas 1.500 ppm. Las partículas de vehículo de alfa-óxido de aluminio de alta pureza que cumplen las especificaciones

10. anteriormente descritas pueden obtenerse comercialmente de la Harshaw Chemical Company. Las partículas de alfa-óxido de aluminio pueden ser en forma de esferas, píldoras, gránulos regulares, extruidos, anillos, gránulos irregulares y similares. - - - -

La densidad en masa de las partículas de vehículo de

alfa-alúmina se mide pesando la cantidad de muestra requerida para llenar un cilindro graduado de 100 ml bajo condiciones especificadas. La densidad en masa compactada se da en g/cc.

5. El cargado con ácido carboxílico inferior o ácido acético en el vehículo de alúmina se mide exponiendo una muestra seca a vapor de ácido acético a una presión de aproximadamente 2,5 atmósferas a 150°C y secando entonces la muestra hasta el peso constante. La ganancia de peso se da como porcentaje del peso final (vehículo más ácido). Este ensayo determina la cantidad de ácido que realmente reacciona con el vehículo y no la que está físicamente absorbida. - - - - -

10. La pérdida de alúmina se mide determinando la pérdida de peso por medio de una muestra cargada con ácido acético después de que la muestra se ha lavado con una disolución de hidróxido potásico y acetato potásico, se ha enjuagado con agua destilada y se ha secado hasta el peso constante. La pérdida de peso se da como porcentaje de la muestra original no cargada. - - - - -

15. La resistencia al aplastamiento del vehículo de alúmina se mide por aplicación de una fuerza medible y constantemente creciente a una sola partícula mantenida entre dos placas paralelas planas y observando el peso cuando se rompe la partícula. El proceso se repite para varias partículas y la "resistencia al aplastamiento" del vehículo se da como peso medio de aplastamiento requerido. Cuando la fuerza de aplastamiento se aplica a través de un cilindro de aire con un pistón de una pulgada cuadrada (aprox., 6,45 cm<sup>2</sup>), la fuerza de aplastamiento se da en libras por pulgada cuadrada.

tamiento se lee directamente a partir de un manómetro conectado adecuadamente. - - - - -

5. Los catalizadores de metales nobles del Grupo VIII pueden aplicarse al vehículo de alfa-alúmina de alta pureza por métodos conocidos, tales como los descritos en las patentes US 3.655.747 y 3.822.308. Aunque el paladio metálico es el material catalítico preferido, pueden emplearse otros metales nobles del Grupo VIII, tales como platino, rodio, rutenio e iridio o sus sales, ya sea solos o en combinación con el paladio metálico. También se prefiere en general aplicar al vehículo activadores carboxilato, de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, que tengan de 2 a 4 átomos de carbono. Los formatos y acetatos (preferentemente estos últimos) de sodio, potasio y litio han demostrado ser especialmente ventajosos para este fin. De manera general, la cantidad de metal noble del Grupo VIII empleado se hallará dentro de la gama de unos 0,1 y 10% en peso y preferentemente entre unos 0,5 y 2,0%, basado en el peso total de composición catalítica. La cantidad de carboxilatos de metal alcalino o de metal alcalinotérreo empleados oscilará entre unos 0,01 y 20% en peso, preferentemente unos 0,5 y 10% en peso, basado en el peso total de la composición catalítica. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

25. Como se ha indicado anteriormente, las composiciones catalíticas preparadas y utilizadas según esta invención pueden también contener otros metales, tales como oro, cobre, zinc, cadmio, estaño, plomo, bismuto, antimonio, vanadio, hierro, cobalto, manganeso, titanio, telurio, molibdeno, aluminio, cromo o sus sales y similares. Las cantidades de estos

otros metales utilizados pueden oscilar entre unos 0,01 y 2% en peso y preferentemente 0,05 y 0,6%, basado en el peso total de la composición catalítica. - - - - -

- Según una característica de la presente invención
5. las composiciones catalíticas descritas anteriormente han demostrado ser particularmente útiles en el proceso en fase vapor para la preparación de ésteres orgánicos insaturados por medio de la reacción de un compuesto monoolefínico alifático, que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, con un ácido monocarboxílico alifático inferior, que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, y oxígeno, a temperaturas que oscilan entre unos 50° y 300°C y a presiones que oscilan entre la normal y hasta 200 atmósferas, preferentemente 2 a 20 atmósferas. Los compuestos olefínicos preferidos son etileno, propileno y butenos, y los
10. ácidos alifáticos preferidos son ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, y ácido isobutírico. El componente que proporciona el oxígeno puede ser oxígeno molecular o un gas que contenga oxígeno, tal como aire. Aunque no es crítico para los presentes fines, la relación molar del compuesto olefínico al oxígeno puede variar entre unos 80:20 y 98:2, mientras que la relación molar del ácido carboxílico inferior respecto al compuesto olefínico puede variar entre unos 1:1 y
15. 1:100. - - - - -

25. En la fabricación de acetato de vinilo la mezcla gaseosa de carga comprenderá etileno, ácido acético y oxígeno. Para el acetato de alilo, por el contrario, la mezcla gaseosa de carga comprenderá propileno, ácido acético y oxígeno. Se comprenderá además que las composiciones catalíticas prepara-

das y utilizadas según esta invención son también aplicables a procesos en que se hacen reaccionar compuestos cicloalifáticos o aromáticos con ácidos monocarboxílicos, incluyendo los que tienen más de 4 átomos de carbono, para preparar ésteres orgánicos insaturados. - - - - -

La invención se comprenderá mejor a partir de las siguientes realizaciones ilustrativas. - - - - -

EJEMPLO I

10. Se analizó una serie de vehículos de alúmina, denominados A-F, para determinar su pureza, así como el contenido de alfa- y theta-alúmina. Los resultados de este análisis y las características físicas de cada una de las alúminas se indican en la siguiente Tabla. Las alúminas se sometieron al ensayo de cargado con ácido, como se ha descrito anteriormente, mediante ácido acético, para determinar el porcentaje de cargado de ácido y el porcentaje de pérdida de alúmina por ataque del ácido. Los datos de la Tabla demuestran que pueden esperarse altos cargados con ácido y altas pérdidas de alúmina si la muestra contiene más de 200 ppm de Ca más Mg y/o tiene un área superficial mayor de 4 m<sup>2</sup>/g y/o un contenido de alfa-alúmina cristalina inferior a 98%. - - - - -

15.

20.

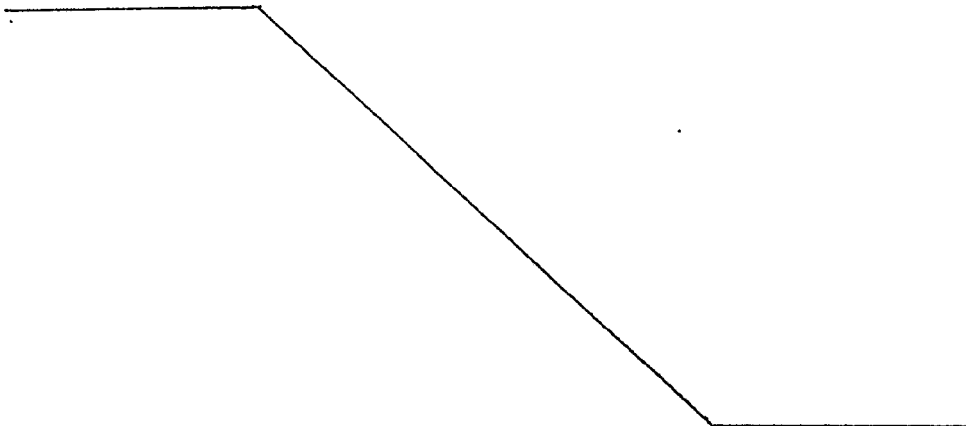


TABLA A

Vehículos de alúmina para catalizadores

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % en peso	99,46	99,36	99,75	99,68	99,70	99,57	99,78
Alfa-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cristalina, % en peso	93,5	96,5	99,0	90,5	99,8	98,4	99,0
Theta-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % en peso	0	2,9	1,0	0	0	0	1,0
Calcio más magnesio total, ppm	2800	3600	110	110	130	120	110
Area superficial, m <sup>2</sup> /g	5,6	5,7	3,3	4,3	3,3	4,0	3,5
Densidad en masa aparente, g/cc	1,16	1,17	1,20	1,27	1,31	1,29	1,29
Resistencia media al aplastamiento, lbs (1)	24,2	27,5	23,5	31,2		27,8	45,0
Cargado con ácido acético (20 h), % en peso	0,73	0,87	0,35	0,58	0,25	0,32	0,42
Cargado con ácido acético (72 h), % en peso	1,90	2,57	0,54	1,17	0,40	0,43	0,69
Cargado con ácido acético (200 h), % en peso	3,62	5,08	0,86	1,84	0,48	0,52	0,94
Pérdida de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> después de cargado 200 h, % en peso	1,60	1,75	0,20	0,61	0,19	0,17	0,39

(1) 1 lb = 0,453 kg

EJEMPLO II

5. Se emplearon vehículos de alúmina A, B, F y G para formar catalizadores de acetato de vinilo que se sometieron a los ensayos de cargado con ácido de 200 horas y de pérdida de alúmina. Las composiciones catalíticas y los resultados de ensayo se dan en la siguiente Tabla: - - - - -

TABLA B

<u>Vehículo</u>	<u>Porcentaje en peso</u>		<u>Ensayo de 200 horas</u>	
	<u>Paladio</u>	<u>Oro</u>	<u>Cargado con ácido</u>	<u>Pérdida de alúmina</u>
A	1,25	0,55	2,01	1,26
B	1,25	0,55	2,32	1,15
F	1,12	0,45	0,44	0,27
G	1,08	0,45	0,63	0,20

10. Después de la adición de 2,5% en peso de acetato potásico todos los catalizadores se utilizaron en el proceso en fase vapor para producir acetato de vinilo por contactación de los mismos con una mezcla gaseosa de etileno, ácido acético y oxígeno a una temperatura de 125°C y a una presión de 50 PSIA (aprox., 3,5 kg/cm<sup>2</sup>). Después de 200 horas, el rendimiento de acetato de vinilo/gramo de paladio fue de 13,3 13,2 12,3 y 13,2 para los catalizadores de los vehículos A, B, F y G respectivamente. - - - - -

15.

Los anteriores datos demuestran que los catalizadores preparados sobre el vehículo preparado y utilizado según la

presente invención tienen una excelente actividad y una resistencia muy mejorada al ataque por ácido acético por lo que aseguran una mayor vida física a los catalizadores. Además, el uso de este vehículo permite el trabajo a altas presiones parciales de ácido acético. - - - - -

Alfa-alúmina "cristalina", en el sentido en que esta expresión se utiliza en la memoria y reivindicaciones, designa cristalitas de alfa-alúmina de un diámetro de por lo menos unos 50 Å determinado con respecto a un patrón de referencia (por ejemplo alfa-alúmina totalmente cristalizada formada por hidrólisis de isopropóxido de aluminio en agua y calcinada a 1300°C durante 24 horas y que demuestra no tener ninguna otra modificación de orden cristalino con calcinación adicional a la misma temperatura), utilizando técnicas convencionales de análisis de difracción por rayos X y un ángulo de difracción (2θ) de 25,5°. Lo anterior se basa en el método ISO ISO/TC 47/WG8 documento 351 - International Organization for Standardization Technical Committee ISO/TC 47 Chemistry Working Group 8-Alumina -Título: Análisis de determinación de alúmina de alfa-alúmina por difracción de rayos X - - - - -

#### N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

#### REIVINDICACIONES

25. 1.- Procedimiento para la preparación de ésteres orgánicos insaturados, en fase vapor, caracterizado porque com-

- prende hacer reaccionar conjuntamente, en fase gaseosa, una olefina que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, oxígeno y un ácido carboxílico inferior que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, en presencia de un catalizador que comprenda un metal noble del Grupo VIII y un carboxilato de metal alcalino que tiene de 2 a 4 átomos de carbono sobre un vehículo catalítico a una temperatura de 50 a 300°C y a una presión de hasta mas 200 atmósferas, y recuperar los ésteres orgánicos resultantes, empleando como vehículo catalítico alúmina que tiene un contenido de alfa-alúmina cristalina superior a unos 96%, un contenido de theta-alúmina inferior a unos 3%, un contenido total de calcio y magnesio inferior a unas 750 ppm, un área superficial de unos 2 a 6 m<sup>2</sup>/g, una resistencia media al aplastamiento de unas 20 a 45 lbs (aprox., de 9 a 20 kg), una densidad en masa inferior a unos 1,35 g/cc y un cargado con ácido acético inferior a unos 1,5% en 200 horas. - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha olefina es etileno y dicho ácido carboxílico inferior es ácido acético. - - - - -

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicho metal noble del Grupo VIII es paladio y dicho carboxilato de metal alcalino es acetato sódico, acetato potásico o mezclas de los mismos. - - - - -

25. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dicho catalizador contiene también oro metálico. - - - - -

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la albúmina tiene un contenido de alfa-albúmina cristalina superior a unos 98%, un contenido de theta-albúmina inferior a unos 1,5%, un contenido total de calcio y magnesio inferior a unas 200 ppm, un área superficial de unos 3 a 4,5 m<sup>2</sup>/g, una resistencia media al aplastamiento de unas 23 a 33 lbs (aprox. de 10,5 a 15 kg), una densidad en masa inferior a unos 1,30 g/cc y un cargado con ácido acético inferior a unos 1% en peso en 200 horas. - - - - -

10. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque dicho acetato de metal alcalino es acetato sódico. -

7.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque dicho acetato de metal alcalino es acetato potásico.

15. 8.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque dicho catalizador contiene además oro metálico. - -

9.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES ORGANICOS INSATURADOS". - - - - -

20. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diecinueve hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 18 DIC. 1976

P.A. M. CURELL SUÑEL

