MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

(19) ES (11) (21) NUMERO 480651 (10) A1

(22) FECHA DE PRESENTACION 17 MAYO 1979

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(20) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
78/15 355	17 de mayo 1978	FRANCIA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C 69/14, C07C 67/05	

(54) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACETATO DE ETILO.

(71) SOLICITANTE (S)

RHONE-POULENC INDUSTRIES

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

22, Avenue Montaigne, 75 Paris 8 éme, Francia.

(72) INVENTOR (ES)

Max GRUFFAZ, Odile MICAELLI.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. José Miguel Gómez-Acebo y Pombo.

Esta invención se refiere a un procedimiento de obtención de acetato de etilo a partir de ácido acético y etileno, en particular para preparar acetato de etilo por reacción de ácido acético con etileno, en fase vapor, en presencia de un tipo particular de resinas intercambiadoras de iones.

Es sabido que se puede hacer reaccionar el ácido acético sobre etileno en presencia de catalizadores ácidos para obtener acetato de etilo. Un cierto número de catalizadores y unas condiciones operatorias han sido propuestos en la literatura. Por ejemplo, autores diversos han intentado diferentes catalizadores para realizar la reacción considerada, en fase vapor (Cf. Y. MURAKAMI T. MATTORI y H. UCHIDA, Kogyo kagaku zasshi, 72, páginas 1945-1948, 1.969). Estos autores han comparado, en particular la actividad catalítica de las mezclas de ácido silicotungstico y de gel de sílice,ó de ácido fosfórico y de kieselgur, con una resina intercambiadora de iones tal como AMBERLITE IR 120 B y AMBERLYST 15, siendo la primera de tipo gelatinoide y la segunda de tipo macroporoso, ambas comercializadas por la Sociedad ROHM y HASS. Estos autores han concluído que el ácido fosfórico sobre kieselgur, así como AMBERLITE IR 120 B, no tienen prácticamente actividad alguna catalítica en la reacción considerada. Estos auotores por otra parte han evidenciado que, si los catalizadores a base de ácido silicotúngstico tienen una actividad inicial apreciable a temperaturas relativamente elevadas, son desactivados al cabo de algunas horas de funcionamiento. Su eficacia en la reacción considerada es prácticamente nula a temperaturas inferiores a 150ºC; a altas temperaturas estos catalizadores favorecen la formación de acetona.

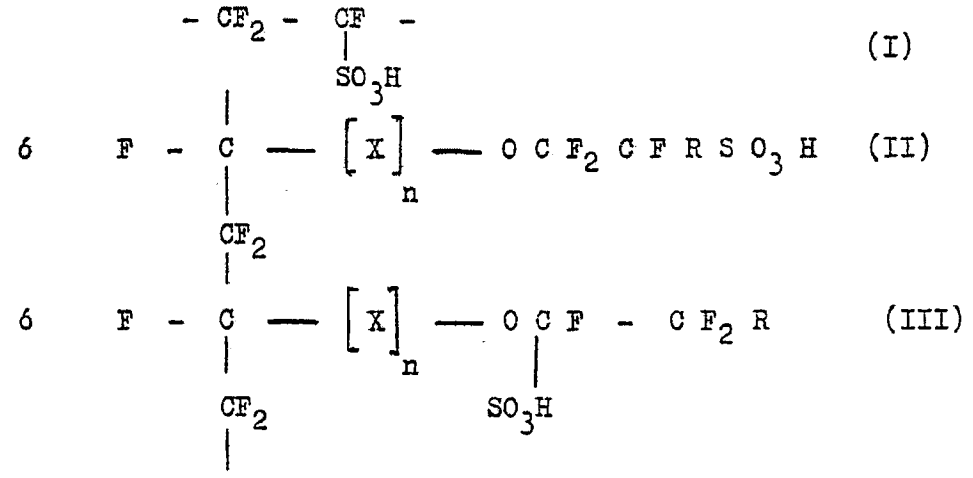
Estos autores han puesto de manifiesto que sí AMBERLYST 15 es el catalizador más eficaz en la síntesis en cuestió este catalizador se desactiva igualmente al cabo de algunas horas a la temperatura requerida por la reacción.

Los catalizadores del primer tipo no son convenientes para la realización práctica de la reacción, en fase gaseosa, en virtud de su poca actividad. En cuanto a la utilización de las resinas consideradas en los trabajos anteriores, ha fracasado a causa de la inestabilidad y de la desactivación de las resinas, a la temperatura requerida para un buén desarrollo de la reacción. En conclusión, las proposiciones del arte anterior para preparar el acetato de etilo, por reacción del etileno y del ácido ácetico, en fase vapor, no se rebelan satisfactorias, en el marco de una síntesis, a escala industrial.

Ahora bién, es sabido que el acetato de etilo es uno de los ésteres más utilizados en la industría, en virtud en particular de sus cualidades excepcionales de disolvente. Por esta razón sería deseable poder disponer de catalizadores a la vez más eficaces y más estables, en las condiciones requeridas para la preparación de este éster, por el procedimiento que hace intervenir la reacción del etileno sobre el ácido acético, método cuyo interes potencial ya ha sido ampliamente reconocidc

La presente invención tiene como finalidad un procedimiento de preparación del acetato de etilo por puesta en contacto de etileno y de ácido acético, en fase vapor, caracterizado

porque se opera en presencia de un polímero sólido fluorado que lleva grupos ácidos sulfónicos pendientes, y que contiene, preferentemente, unidades estructurales de fórmulas I,II ó III tales como se definen a continuación:



(I)

(II)

(III)

en las que n es un entero comprendido entre 1 y 5 inclusive,

R representa un átomo de fluor, ó un radical monovalente perfluoroalquilo que tiene, preferentemente, de 1 a 10 átomos de carbono,

y X representa uno de los grupos $O(CF_2)_m$, OCF_2CFY, ó $OCFYCF_2$,

m es un entero superior ó igual a 2 e inferior ó igual a 10,

e Y es un átomo de fluor ó un grupo trifluorometilo.

Dichos catalizadores son polímeros fluorados que tienen grupos ácisos a razón de 0,01 a 6 aproximadamente milieq uivalentes por gramo de catalizador . Estos polímeros contienen

preferentemente, aproximadamente de o,05 a 2 meq/g de grupos ácidos.

Los catalizadores que contienen la unidad estructural I anteriormente definida son polímeros de los ácidos perfluoroalkenilos sufónicos ó copolímeros de estos ácidos con fluoroetilenos, tal como el tetrafluoroetileno. Estos polímeros pueden prepararse por los métodos descritos en las patente de los Estados Unidos de América números 3.041.317 y 3.624.053

Los catalizadores que contienen la unidad estructura II ó III anteriormente definida pueden prepararse por diversos métodos conocidos, cuyos detalles figuran en las patentes USA números 3.282.875 y 3.882.093.

Entre estos catalizadores, se prefiere los polímeros que contienen la unidad estructural II ó III en la que:

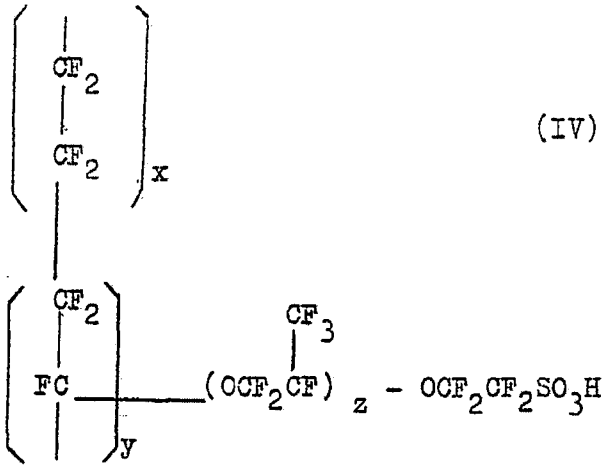
n es igual a 1,2 ó 3.

Y es un radical trifluorometilo

R representa un átomo de fluor

y m es igual a 2.

Una clase particularmente ventajosa de tales polímeros está constituída por los copolímeros procedentes de la polimerización de perfluoroetileno con un éter perfluorovinílico -comprendiendo el éter grupo sulfónicos- y que corresponden a la estructura siguiente:



(IV)

en la que z es un entero que puede variar de 1 a 3 y la relación x sobre y es de 2 a 50, variando esta relación preferentemente de 5 a 13.

Dichos polímeros son resinas polimerizadas bajo la marca NAFION.

Además de su disponibilidad en el comercio, estas resinas presentan las ventajas de ofrecer una elevada concentración de puntos de reacción ácidos accesibles en una fase sólida.

En lo que sigue, se denominará resina ó catalizador los polímeros fluorados que tienen grupos sulfónicos, cuya estructura es de tipo I, II, III ó IV.

El procedimiento según la invención, presenta sobre los métodos anteriormente propuestos ventajas sorprendentes.

En efecto, el catalizador utilizado es muy eficaz y su actividad prácticamente constante en un gran intervalo de tiempo. Además, no se observa prácticamente formación de subpro

ductos.

En general, se puede realizar el procedimiento según la invención introduciendo etileno y ácido acético en estado gaseoso en una zona reaccional en la que el catalizador se encuentra dispuesto en forma de una capa sólida. El tiempo de contacto deberá ser suficiente para asegurar el buén desarrollo de la reacción. Se opera a la presión atmosférica, aúnque presiones más elevadas puedan aplicarse sin dificultad.

De un modo general, la temperatura de reacción está comprendida entre 100 y 200ºC, pudiendo aplicarse también temperaturas ligeramente inferiores ó superiores. Preferentemente se opera en la gama de temperaturas comprendidas entre 125 y 170ºC. La relación molar del etileno al ácido acético se sitúa generalmente entre 1 y 30; y preferentemente entre 1 y 15. Preferentemente, el medio reaccional es sensiblemente anhídro.

De un modo general, el procedimiento según la invención es realizado en contínuo. Los reactivos pueden ponerse en contacto con el catalizador, por ejemplo, en un reactor tubular vertical que contiene, además de una capa central de catalizador, medios para sostener la capa de catalizador y medios destinados a impedir el arrastre del catalizador sólido. Por ejemplo se puede aplicar la capa de catalizador sobre un enrejado metálico, ó entre una capa superior y otra inferior de bolas de vídrio ó de cerámica, ó de lana de vídrio.

Una forma preferida de realización del procedimiento

según la invención consiste en mezclar el catalizador sólido con un material inerte, tal como cuarzo ó sílice.

Los ejemplos siguientes ilustran el procedimiento según la invención.

EJEMPLOS 1 a 5

Preparación del catalizador

El catalizador utilizado en los ejemplos siguientes ha sido preparado a partir de polvo de NAFION 501, que es un polímero fluorado del mercado, que se presenta bajo la forma de sal de potasio. Polvo de NAFION 501 es tratado con ácido clorhídrico al 5 % (para convertir el polímero de su forma K^+ en su forma ácida, H^+), enjuagado hasta neutralidad con agua destilada y después secado a 100ºC bajo vacio.

Método operatorio utilizado

En un reactor tubular vertical de vídrio de 67 cm de longitud y de una capacidad de 90 cm^3, provisto de una doble envolvente, se cargan 50 cm^3 de catalizador eventualmente en mezcla con un material inerte, y después en la parte superior del reactor, bolas de vídrio.

El reactor es calentado por un fluído que circula por la doble envolvente y es alimentado por una corriente descendente de etileno y de ácido acético. El efluente es analizado en contínuo por cromatografía en fase gaseosa.

El material inerte utilizado, eventualmente es sílice de superficie específica 400 m^2/g, de diámetro medio de poro -

de 80 Å y de volúmen poroso de 1 cm^3/g. Dicho material está disponible en el mercado con el nombre de SPHEROSIL X04 400.

El cuadro siguiente recoge las condiciones óperatorias particulares así como los resultados obtenidos.

En este cuadro:

- TºC: designa la temperatura en grados Celsius,
- t : designa el tiempo de reacción expresado en horas.
- TTo% designa el grado de transformación inicial del ácido acético
- R designa el número de moles de acetato de etilo formado por kilogramo de catalizador y por hora, correspondiendo al grado de transformación inicial.

Nº Ejemplo.	Peso de catalizador en g.	Peso de sílice en g.	C_2H_4 l/h	CH_3COOH g/h	TºC	t	TTo %	R
1	44.7	0	5.6	1.3	126	55	30.0	0.14
2	30.0	15.0	9.0	1.9	135	100	59.0	0.62
3	20.0	15.0	"	1.8	"	42	46.0	0.69
4	"	"	"	"	150	30	60.0	0,90
5	15.0	15.7	"	2.0	"	24	58.0	1276

EJEMPLO 6

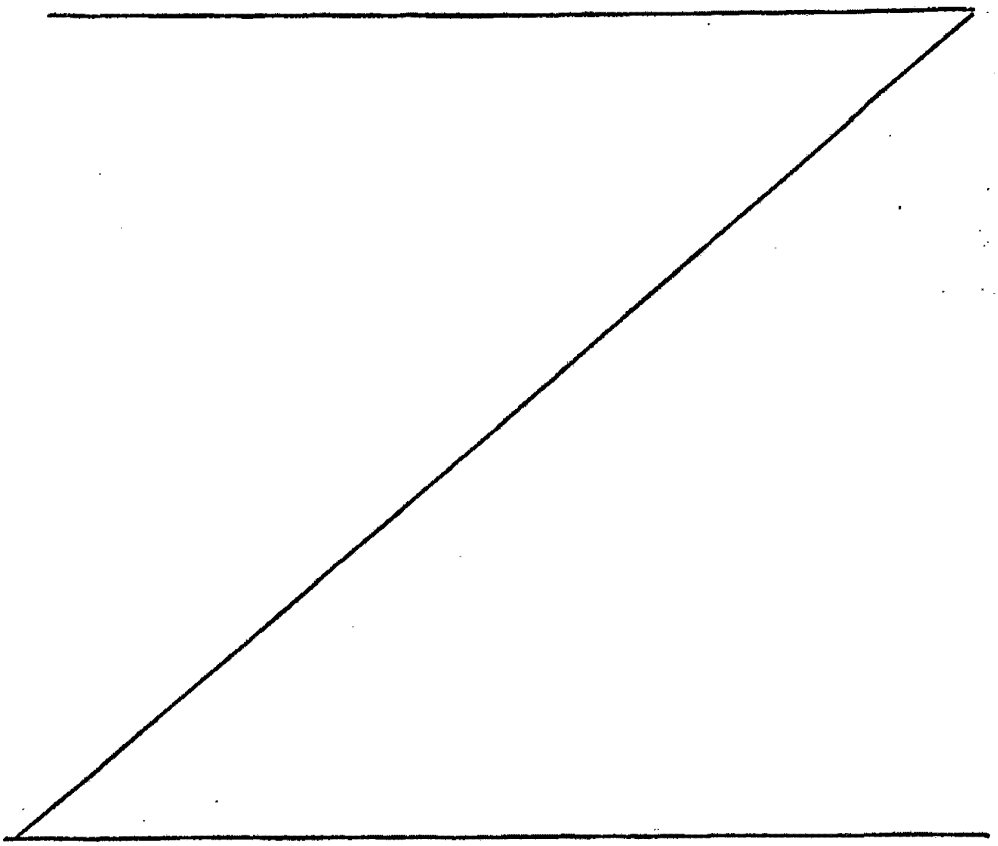
En las condiciones del ejemplo 2 anterior, se ha de-

terminado el grado de transformación del ácido acético y el rendimiento en acetato de etilo al cabo de 100 horas de reacción.

Se obtienen 48 % de grado de transformación, y 0,505 moles de acetato de etilo por kilogramo de catalizador y por hora.

Este ejemplo evidencia la duración de vida del catalizador: la actividad del catalizador no ha disminuído prácticamente al cabo de 100 horas de funcionamiento.

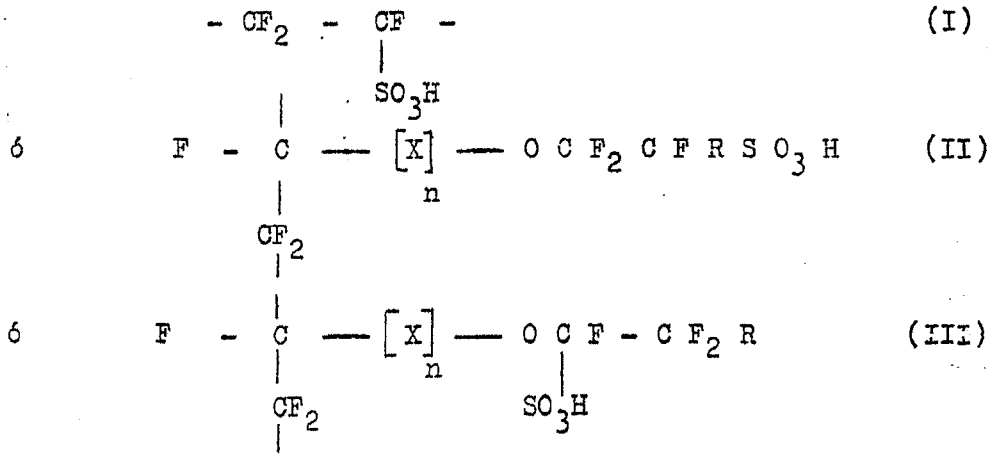
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de acetato de etilo, por reacción de etileno con ácido ácetico en fase vapor, caracterizado porque se opera en presencia de un polímero fluorado sólido que contiene grupos ácidos sulfónicos pendientes.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero contiene unidades estructurales elegidas en el grupo constituído por las unidades de fórmula I, II y III.



(I)

(II)

(III)

en las que n es un entero comprendido entre 1 y 5 inclusive,

R representa un átomo de fluor, ó un radical monovalente perfluoralquilo que tiene, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono,

y X representa uno de los grupos $O(CF_2)_m OCF_2 CFY$, ó $OCFYCF_2$

siendo m un entero superior ó igual a 2 e inferior ó igual a 10

siendo Y un átomo de fluor ó un grupo trifluorometilo.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el polimero contiene unidades estructurales elegidas en el grupo constituído por las unidades de fórmula II y III,

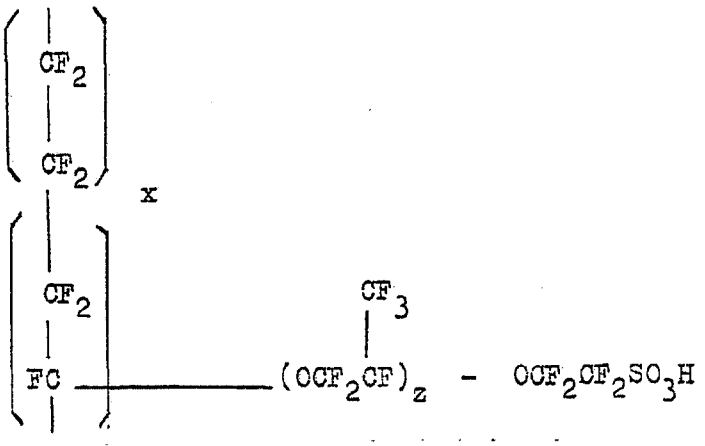
en las que n es igual a 1, 2 ó 3,

Y es un radical trifluorometilo

R es un átomo de fluor

y m es igual a 2.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero contiene unidades estructurales de fórmula:



(IV)

en la que z es un entero que puede variar de 1 a 3 y la relación x/y de 2 a 50, variando esta relación preferentemente de 5 a 13.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los polímeros utilizados contienen aproximadamente de 0,01 a 6 miliequivalentes ácidos/g, y preferentemente de 0,05 a 2 aproximadamente miliequivalentes ácidos/g.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero es utilizado bajo la forma de una mezcla con un material inerte, preferentemente sílice.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se opera a presión atmosférica.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se opera a una temperatura comprendida entre 100 a 200ºC, y preferentemente entre 125 y 170ºC.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación molar del etileno del ácido acético está comprendida entre 1 y 30 y preferentemente entre 5 y 15.

10.- Procedimiento para la obtención de acetato de etilo, tal y como queda sustancialmente descrito.

Madrid, 17 MAYO 1979

RHONE-POULENC INDUSTRIES

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO

p. p. Firmado: V. Suárez Díaz