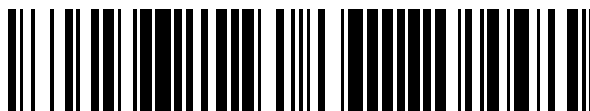


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 637**

51 Int. Cl.:
C07C 67/055 (2006.01)
C07C 69/01 (2006.01)
B01J 8/02 (2006.01)
B01J 19/30 (2006.01)
B01J 19/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09734735 .5**
96 Fecha de presentación: **21.04.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2265568**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.12.2010**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE ÉSTERES DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS INSATURADOS.**

30 Prioridad:
24.04.2008 DE 102008001366

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.02.2012

73 Titular/es:
**Wacker Chemie AG
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE**

72 Inventor/es:
**WESTERMAYER, Heribert;
WAGNER, Johann;
DAFINGER, Willibald y
HOLL, Peter**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 374 637 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos insaturados.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos insaturados mediante reacción de alquenos con 2 a 6 átomos de C con ácidos alcanocarboxílicos con 1 a 6 átomos de C, en presencia de un gas con contenido en oxígeno, por medio de un proceso en fase gaseosa continuo y homogéneo, y en presencia de un catalizador de metal noble heterogéneo.

10 Ya es conocida la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos insaturados mediante reacción de alquenos con 2 a 6 átomos de C con ácidos alcanocarboxílicos con 1 a 6 átomos de C, en presencia de un gas con contenido en oxígeno, por medio de un proceso en fase gaseosa continuo y homogéneo, y en presencia de un catalizador de metal noble heterogéneo. De particular importancia es la preparación de acetato de vinilo mediante reacción de etileno con ácido acético y oxígeno o gases con contenido en oxígeno en catalizadores de lecho fijo en la fase gaseosa.

15 Las reacciones tienen lugar, por lo general, a presiones de 1 a 50 bar, preferiblemente de 5 a 15 bar, y a temperaturas de 50 a 250°C, preferiblemente 130 a 200°C. Catalizadores adecuados contienen una porción de metal noble y una porción de activador. La porción de metal noble consiste, por lo general, en paladio y/o sus compuestos. A menudo, está contenido adicionalmente, además, oro y/o rodio o sus compuestos. La porción de activador se compone de compuestos de los elementos del 1º y/o del 2º Grupo Principal y/o cadmio. También pueden estar contenidos compuestos de renio y/o zirconio. Estos componentes se aplican, por lo general, sobre materiales de soporte, por ejemplo ácido silícico, silicatos de aluminio, óxido de titanio, óxido de zirconio, carburo de silicio u óxido de aluminio.

25 La mezcla empleada para la reacción (olefina, alqueno, oxígeno) contiene, por lo general, un exceso múltiple molar de olefinas. Por lo tanto, la conversión de etileno no es completa durante la reacción, y la olefina que no ha reaccionado ha de ser devuelta en circuito a la reacción. Este gas con contenido en olefinas retornado se designa como gas del circuito. En un saturador antepuesto al reactor (en el caso de la preparación de acetato de vinilo: saturador de ácido acético), el gas del circuito con contenido en olefinas (en el caso de la preparación de acetato de vinilo: gas del circuito con contenido en etileno) es cargado con el correspondiente ácido carboxílico (en el caso de la preparación de acetato de vinilo: ácido acético) y, a continuación, es cargado con oxígeno.

30 A continuación, la mezcla de reacción se introduce en el reactor. La mezcla de reacción caliente que abandona el reactor, que en el caso de la preparación de acetato de vinilo se compone esencialmente de etileno que no ha reaccionado, ácido acético que no ha reaccionado, oxígeno que no ha reaccionado, acetato de vinilo, agua de la reacción, dióxido de carbono así como los componentes inertes (por ejemplo nitrógeno, etano, metano y argón) incorporados con el oxígeno y etileno, se enfría habitualmente bajo anteposición de una columna de deshidratación. Con ello, se condensa la mayor parte del ácido acético, una parte del acetato de vinilo y del agua. El condensado se separa en las etapas subsiguientes, se aíslan sus componentes y el ácido acético (ácido acético de retorno) se devuelve al proceso. El gas residual no condensado contiene principalmente etileno, CO₂ y componentes inertes y, después del lavado con CO₂ y de la separación de los componentes inertes, se aporta en forma de gas del circuito al saturador de ácido acético.

45 No obstante, la carga de gas del circuito con ácido acético en el saturador de ácido acético tiene el inconveniente de que, ya después de cortos tiempos de funcionamiento, se produce el ensuciamiento del saturador de ácido acético. En el caso del saturador se trata, por lo general, de una columna en la que gas del circuito seco (sin ácido acético ni agua) se conduce primero directamente a la columna desde abajo hacia arriba y se aporta dosificadamente ácido acético. Ante todo, en la zona inferior de la columna se producen, junto al lugar de entrada del gas del circuito seco y caliente, impurezas que perjudican la capacidad de producción e incluso desencadenan una paralización de la producción para la limpieza.

50 A partir del documento US 6.420.595 B1 se conoce equipar al saturador con una columna de destilación, retirar las impurezas con el sumidero de la columna y en una unidad de recuperación de ácido (ARU – siglas en inglés) separar en vacío las impurezas del ácido acético y éste último devolverlo al saturador.

55 En el documento US 7.202.377 B1, la formación de impurezas en el saturador de ácido acético se asocia a la

porción de ácido acético de retorno que se ha obtenido a partir de la porción condensada de la mezcla de reacción y que se emplea, junto al ácido acético de reciente aportación, para la saturación del gas del circuito. Se aconseja purificar el gas del circuito a través de una sección de rectificación acoplada en la columna de saturación, y dividir en dos corrientes parciales el líquido que sale del sumidero de la columna de saturación, en donde una corriente parcial es devuelta sin ser tratada y la otra corriente parcial es devuelta, después de la separación de compuestos de alto punto de ebullición y de polimerizados, a un evaporador de capa fina a alta temperatura.

La presente invención tenía por misión proporcionar un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, en el que se evitara la formación de impurezas en el saturador de ácido, antepuesto al reactor, de forma tan eficaz que se pudiera excluir la compleja limpieza, conocida por el estado de la técnica.

Sorprendentemente, se encontró que, mediante una saturación previa del gas del circuito, preferiblemente con ácido acético de retorno, se puede reducir drásticamente en un pre-saturador antepuesto, la contaminación en el saturador de ácido.

Objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos insaturados mediante reacción de alquenos con 2 a 6 átomos de C con ácidos alcanocarboxílicos con 1 a 6 átomos de C, en presencia de un gas con contenido en oxígeno, y en presencia de un catalizador de metal noble heterogéneo por medio de un proceso de fases gaseosas continuo y homogéneo en un reactor, en el que una fase gaseosa (gas del circuito) es conducida en circuito, y el gas del circuito es cargado, antes de su entrada en el reactor, en un saturador de ácido con ácido alcanocarboxílico, caracterizado porque al saturador de ácido se le antepone un pre-saturador en el que el gas del circuito es cargado con una cantidad parcial de la cantidad de ácido alcanocarboxílico empleada para la saturación, a continuación se transfiere al saturador de ácido y allí es cargado con la cantidad restante de ácido alcanocarboxílico.

La invención se describe en el ejemplo de la preparación de acetato de vinilo, pudiendo emplearse el procedimiento, en general, para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos insaturados. Por lo tanto, la descripción ha de entenderse de manera que en el proceso que se describe a continuación, puedan emplearse en lugar de etileno, en general alquenos con 2 a 6 átomos de C y, en lugar de ácido acético puedan emplearse también otros ácidos alcanocarboxílicos con 1 a 6 átomos de C.

En calidad de pre-saturador, al igual que como saturador, son adecuados en general sistemas de aparatos de contacto gas-líquido, por ejemplo columnas con paquetes de rejillas, columnas con cuerpos de relleno, columnas con fondos u otros accesorios, así como lavadores de tipo Venturi y, en el caso más sencillo, un conducto tubular. Se prefieren para el pre-saturador dispositivos de enfriamiento brusco o lavadores exentos de inserciones, por ejemplo lavadores por rociado, por chorro o Venturi.

El gas del circuito se introduce preferiblemente desde arriba en el pre-saturador. También puede ser aportado desde abajo en contracorriente al ácido acético aportado. Preferiblemente, se conduce en isocorriente con el ácido acético. En una forma de realización preferida, en el saturador se emplean toberas dispuestas de forma uniformemente radial en un plano perpendicular al eje vertical, a través de las cuales se introduce por rociado el ácido acético en el pre-saturador. Preferiblemente, el ácido acético se incorpora por rociado desde arriba.

El gas del circuito con contenido en etileno entra en el pre-saturador, por lo general, con una temperatura de 100 a 170°C, preferiblemente de 120 a 150°C. El ácido acético se incorpora en el pre-saturador, en función del nivel de presión del proceso, con una temperatura de 90 a 200°C, preferiblemente con 100 a 150°C. En el caso del contacto con el gas del circuito el ácido acético se evapora y el gas del circuito se enfría. El ácido acético se incorpora preferiblemente en una proporción cuantitativa tal que éste no se evapora por completo. Preferiblemente, la saturación previa se regula de manera que al menos 5% en peso, de manera particularmente preferida 25 a 75% en peso del ácido acético aportado en la saturación previa precipite en el pre-saturador en forma de líquido.

Para la saturación previa se añaden al gas del circuito con contenido en etileno preferiblemente 20 a 80% en peso, de manera particularmente preferida 50 a 80% en peso del ácido acético, referido a la cantidad total de ácido acético que es añadida en el pre-saturador y el saturador. El gas del circuito es cargado en el saturador con la cantidad restante. Para la saturación previa puede emplearse ácido acético procedente de etapas arbitrarias del proceso. Por ejemplo, el ácido acético de retorno que fue recuperado de la mezcla de reacción que abandona el reactor, o el ácido acético de retorno procedente del tratamiento del ácido acético que resulta en forma de líquido en el proceso

(tratamiento de residuos), ácido acético de reciente aportación o ácido acético procedente del bombeo del saturador. En una forma de realización preferida, se procede de manera que para la saturación previa se emplea preferiblemente de manera predominante, es decir > 50% en peso, o exclusivamente, el ácido acético de retorno que fue recuperado de la mezcla de reacción que abandona el reactor.

5 La porción de ácido acético líquido que resulta en el pre-saturador se retira de éste. Preferiblemente, la porción líquida se dirige desde el pre-saturador, en su totalidad o en parte, al sumidero del saturador de ácido acético. La porción líquida procedente del pre-saturador puede también conducirse, en su totalidad o en parte, directamente al tratamiento del ácido acético.

10 El saturador de ácido acético está realizado preferiblemente en forma de columna; por ejemplo, en forma de columna de cuerpos de relleno o, preferiblemente, en forma de columna de fondo con un cierto número de fondos rectificadores.

15 En el procedimiento de acuerdo con la invención, el gas del circuito pre-saturado es transferido desde el pre-saturador al saturador de ácido acético. El nivel de temperaturas asciende entonces preferiblemente a 80 hasta 140°C. En el saturador, el gas del circuito es cargado con la cantidad restante de ácido acético. Preferiblemente, para ello se emplea ácido acético reciente (ácido acético de reciente aportación). También puede emplearse ácido acético de reciente aportación en cualquier combinación con la porción de ácido acético líquido procedente del pre-saturador y/o ácido acético de retorno que fue recuperado de la mezcla de reacción que abandona el reactor y/o del tratamiento de residuos. La alimentación de la corriente de gas del circuito con contenido en etileno, saturada en parte con ácido acético, tiene lugar preferiblemente en el cuarto inferior, de manera particularmente preferida por debajo del fondo más inferior y por encima del nivel del líquido del saturador de ácido acético. En otra forma de realización, de este gas del circuito procedente del pre-saturador, con contenido en etileno y cargado con ácido acético, puede extraerse, antes de su entrada en el saturador de ácido acético, una corriente parcial, preferiblemente hasta 40% en volumen, y esta corriente parcial se introduce por encima de la alimentación de la corriente principal, por así decir en forma de baipás, al saturador de ácido acético.

25 En el fondo del saturador de ácido acético puede retirarse producto del sumidero. En una forma de realización preferida, en el fondo del saturador de ácido acético se retira producto del sumidero, se calienta y se devuelve al saturador de ácido acético. Este retorno puede tener lugar, en una ejecución preferida, distribuida en varios fondos. A través de este denominado bombeo, la temperatura en el saturador de ácido acético y, con ello, la carga del gas del circuito puede regularse con ácido acético. En el caso de un bombeo, el baipás antes descrito se introduce por encima del conducto de aportación más inferior del bombeo en el saturador de ácido acético.

30 Después de la carga con ácido acético y de la carga con etileno y oxígeno, el gas del circuito se transfiere al reactor.

35 En la Figura 1 se presenta a modo de ejemplo una forma de realización esquemática del procedimiento de acuerdo con la invención:

40 En un pre-saturador 1 se aportan en isocorrente, en el tercio superior y a través de la tubería 2, gas del circuito con contenido en etileno y, a través de la tubería 3, ácido acético precalentado con un dispositivo calefactor 4. A través de la tubería 5 puede retirarse del pre-saturador producto del sumidero líquido y aportarse, en su totalidad o en parte, al saturador de ácido acético 7 o para el tratamiento de residuos. El gas del circuito con contenido en etileno, cargado con ácido acético, se retira en el tercio inferior del pre-saturador a través de la tubería 6 y se transfiere al saturador de ácido acético 7, preferiblemente en su tercio inferior.

45 En la forma de realización preferida, del gas del circuito con contenido en etileno y cargado con ácido acético se retira, antes de su entrada en el saturador de ácido acético a través de la tubería 8, una corriente parcial, y esta corriente parcial se introduce por encima del conducto de aportación más inferior desde la tubería 6 al saturador de ácido acético 7.

50 A través de la tubería 9 puede retirarse del saturador de ácido acético 7, producto del sumidero líquido. A través de la tubería 12, equipada con bomba 10 y dispositivo calefactor 11, puede devolverse producto del sumidero después del calentamiento en el saturador de ácido acético 7 (bombeo).

55 El gas del circuito saturado con ácido acético abandona el saturador de ácido acético a través de la tubería 13.

En el caso de un modo de funcionamiento sin pre-saturador, en una instalación para la producción de acetato de vinilo a escala industrial (aprox. 200.000 jato VAc) ya hubieron de reducirse, después de aprox. 2 a 3 meses, las

5 cantidades de bombeo y, posteriormente, después también la cantidad de gas del circuito debido a pérdidas crecientes de presión y apariciones de anegaciones en la columna que debían atribuirse a la impureza del saturador de ácido acético. Aparecieron problemas durante la evacuación de líquido en la columna que conducían a oscilaciones del nivel en el sumidero y, en casos extremos, al sellado de la corriente del sumidero. En estado avanzado, la producción descendió y, en última instancia, tuvieron que realizarse, a intervalos de 3 a 9 meses, paralizaciones para la limpieza con una suspensión de la producción.

10 Mediante la incorporación del pre-saturador de ácido acético se prolongaron los ciclos de limpieza a un intervalo de tiempo de 2 a 3 veces.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos insaturados mediante reacción de alquenos con 2 a 6 átomos de C con ácidos alcanocarboxílicos con 1 a 6 átomos de C, en presencia de un gas con contenido en oxígeno, y en presencia de un catalizador de metal noble heterogéneo, mediante un proceso en fase gaseosa continuo y homogéneo en un reactor, en el que una fase gaseosa es conducida en circuito, y el gas del circuito es cargado con ácido alcanocarboxílico, antes de su entrada en el reactor, en un saturador de ácido, caracterizado porque al saturador de ácido se le antepone un pre-saturador en el que el gas del circuito es cargado con una cantidad parcial de la cantidad de ácido alcanocarboxílico empleada para la saturación, a continuación se transfiere al saturador de ácido y allí es cargado con la cantidad restante de ácido alcanocarboxílico.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la saturación previa se añaden 20 a 80% en peso del ácido alcanocarboxílico, referido a la cantidad total de ácido alcanocarboxílico que es añadida en el pre-saturador y saturador.
- 15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque para la saturación previa se emplea predominantemente ácido alcanocarboxílico que fue recuperado de la mezcla de reacción que abandona el reactor.
- 20 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la saturación previa se regula de manera que al menos el 5% en peso del ácido alcanocarboxílico aportado para la saturación previa resulta en el pre-saturador en forma de líquido.
- 25 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el gas del circuito con contenido en alquenos penetra en el pre-saturador con una temperatura de 100 a 170°C, y el ácido alcanocarboxílico penetra en el pre-saturador con una temperatura de 90 a 200°C.
- 30 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el saturador es cargado con la cantidad restante de ácido alcanocarboxílico y, para ello, se emplea ácido alcanocarboxílico reciente o ácido alcanocarboxílico reciente en cualquier combinación con la porción de ácido acético líquida procedente del pre-saturador y/o ácido acético de retorno que fue recuperado de la mezcla de reacción que abandona el reactor y/o del tratamiento de residuos.
- 35 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque al gas del circuito procedente del pre-saturador con contenido en alquenos y cargado con ácido alcanocarboxílico, se retira, antes de su entrada en el saturador, una corriente parcial, y esta corriente parcial se introduce por encima del conducto de aportación de la corriente principal como baipás en el saturador.
- 40 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque en el fondo del saturador se retira producto del sumidero y, después del calentamiento, se devuelve al saturador.
- 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque como alqueno se emplea etileno y como ácido alcanocarboxílico se emplea ácido acético.

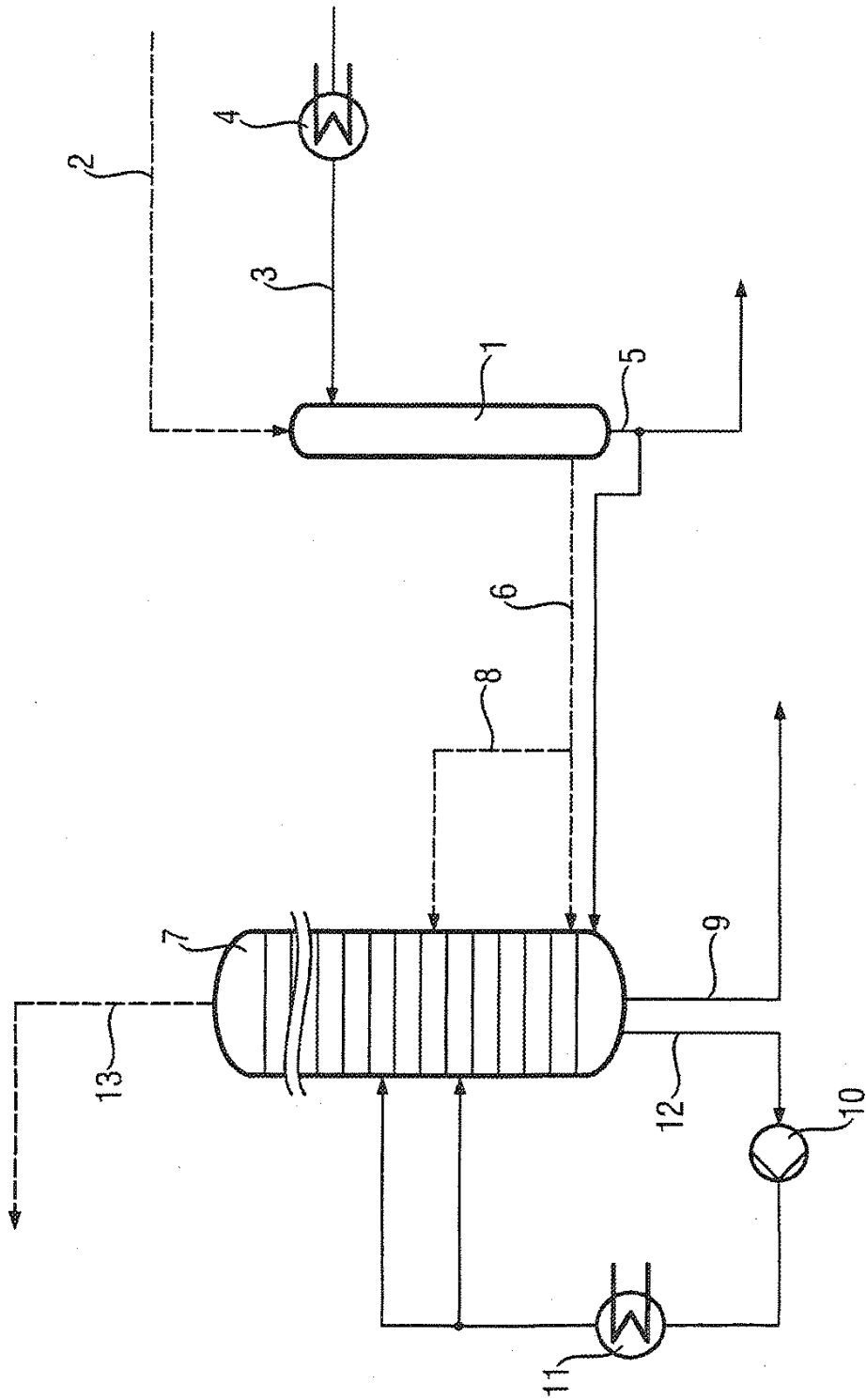


Fig. 1