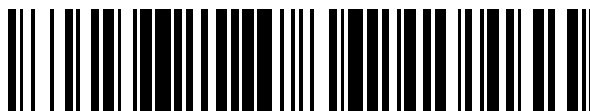


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 663**

51 Int. Cl.:
C07C 67/055 (2006.01)
C07C 69/01 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03753709 .9**
96 Fecha de presentación: **29.09.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1549605**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.07.2005**

54 Título: **Procedimiento para la producción de carboxilatos de alquenilo**

30 Prioridad:
07.10.2002 GB 0223215

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.10.2012

73 Titular/es:
**Ineos Commercial Services UK Limited
HawksleaseChapel LaneLyndhurst
Hampshire SO43 7FG , GB**

72 Inventor/es:
**DITZEL, Evert, Jan y
FROMM, Simon, Frederick, Thomas**

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 388 663 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 producción de carboxilatos de alqueno

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de carboxilatos de alqueno y, en particular, a un procedimiento para la producción de acetato de vinilo.

5 Generalmente, el acetato de vinilo se prepara comercialmente poniendo en contacto etileno y ácido acético con oxígeno molecular en presencia de un catalizador activo para la producción de acetato de vinilo. El procedimiento puede llevarse a cabo en un reactor bien de lecho fijo o bien de lecho fluido. Un procedimiento que emplea un lecho catalítico fijo se describe, por ejemplo, en EP-A-0845453. Procedimientos que emplean un lecho catalítico fluidizado se describen, por ejemplo, en EP-A-0672453, EP-A-0685449, EP-A-0685451, EP-A-0985655 y EP-A-1008385. Por
10 ejemplo, EP-A-0 672 453 describe un procedimiento para la producción en lecho fluido de acetato de vinilo a partir de etileno, ácido acético y un gas que contiene oxígeno molecular en presencia de un catalizador de paladio promovido.

Catalizadores activos para la producción de acetato de vinilo pueden comprender típicamente un metal del Grupo VIII, tal como paladio; un copromotor, tal como oro, cobre, cerio o sus mezclas; y, opcionalmente, un copromotor, tal como acetato potásico. Por ejemplo, catalizadores activos para la producción de acetato de vinilo se describen en GB 1 559 540; US 5.185.308 y EP-A-0672453. EP-A-0672453, por ejemplo, describe catalizadores que contienen paladio y su preparación para procedimientos de producción de acetato de vinilo en lecho fluido.

Un procedimiento de producción de acetato de vinilo comercial se hace funcionar generalmente como un procedimiento continuo. Idealmente, el procedimiento de producción de acetato de vinilo se inicia suavemente. Sin embargo, pueden producirse numerosos problemas (desajustes del procedimiento) tanto durante el inicio como durante el funcionamiento del procedimiento. Además de cualesquiera desajustes del procedimiento, un procedimiento de producción de acetato de vinilo comercial también tiene interrupciones planeadas, por ejemplo, para el mantenimiento periódico de la planta y/o la sustitución de catalizador desactivado por catalizador reciente.

25 Cuando se produce un desajuste del procedimiento en la producción de acetato de vinilo a partir de etileno, ácido acético y oxígeno molecular, la alimentación gaseosa que contiene oxígeno molecular a la zona de reacción habitualmente se interrumpe. Además, puede o no ser deseable interrumpir también la alimentación de ácido acético a la zona de reacción. Independientemente de si se interrumpe la alimentación de ácido acético, el catalizador se expondrá a etileno en ausencia sustancial de oxígeno molecular. Típicamente, durante una interrupción planeada, la alimentación gaseosa que contiene oxígeno molecular a la zona de reacción se interrumpe antes de interrumpir la alimentación de ácido acético. A continuación, el catalizador se dejara expuesto a etileno en ausencia sustancial de oxígeno molecular.

35 Se ha encontrado que cuando catalizadores adecuados para el uso en la producción de carboxilatos de alqueno, tales como acetato de vinilo, se exponen a alqueno en ausencia o ausencia sustancial de oxígeno molecular, el catalizador muestra inesperadamente poca actividad al comienzo o la reanudación del procedimiento. Debido a esta pérdida inesperada en la actividad catalítica (inhibición del catalizador), la velocidad de producción es baja y significativamente menor que la esperada.

Por otra parte, como resultado de esta reducción en la actividad catalítica, el oxígeno molecular introducido en el reactor durante el comienzo o la reanudación del procedimiento no puede consumirse, creando de ese modo una acumulación de oxígeno molecular sin reaccionar en el reactor e incrementando el riesgo de explosión.

40 Además, también se ha encontrado que cuando los catalizadores de carboxilato de alqueno se exponen a un alqueno, opcionalmente en presencia de un ácido carboxílico, a niveles relativamente bajos de oxígeno molecular, puede tener lugar producción de benceno. El benceno tiene un punto de ebullición similar al del acetato de vinilo y por lo tanto la separación de los dos componentes es difícil de alcanzar. Desgraciadamente, por lo tanto, el producto de acetato de vinilo puede contener niveles inaceptables de benceno. Por lo tanto, es deseable reducir o eliminar la formación de benceno en la producción de acetato de vinilo. En particular, es deseable producir un producto de acetato de vinilo que comprenda menos de 100 ppb de benceno.

Así, sigue habiendo una necesidad de un procedimiento mejorado para la producción de carboxilatos de alqueno, tales como acetato de vinilo. En particular, hay una necesidad de un procedimiento en el que se suprima la inhibición del catalizador y/o la formación de benceno.

50 Así, según la invención se proporciona un procedimiento en lecho fluido para la producción de un carboxilato de alqueno al hacer reaccionar un alqueno, un ácido carboxílico y un gas que contiene oxígeno molecular en una zona de reacción en presencia de un catalizador que comprende paladio, un promotor y opcionalmente un copromotor a una temperatura elevada, T, para producir una corriente de salida desde la zona de reacción que comprende

5 carboxilato de alqueno y oxígeno, caracterizado porque, cuando durante un desajuste o una interrupción del procedimiento el catalizador se expone al alqueno a una presión parcial, P, en presencia o ausencia del ácido carboxílico y la corriente de salida comprende menos de 2% en volumen de oxígeno, entonces la presión parcial, P, del alqueno se reduce hasta al menos 50% menor que P y/o la temperatura de reacción se reduce hasta menos de 100°C, de modo que para suprimir la formación de benceno y/o suprimir la inhibición del catalizador, el período de tiempo, Z, durante el cual el catalizador se expone al alqueno en presencia o ausencia del ácido carboxílico y a niveles de oxígeno de menos de 2% en volumen antes de que la presión parcial del alqueno se reduzca hasta al menos 50% menor que P y/o la temperatura de reacción se reduzca hasta menos de 100°C está en el intervalo $[>0 \text{ a } 12]$ horas.

10 Típicamente, la presión parcial de alqueno, P, tal como etileno, en la zona de reacción es al menos 0,3 bar o mayor, tal como al menos 1 bar, por ejemplo, al menos 2 bar.

15 La presión parcial de alqueno en la zona de reacción se reduce hasta al menos 50% menor que P. Típicamente, P es al menos 2 bar, y la presión parcial de alqueno en la zona de reacción se reduce hasta menos de 1 bar. Preferiblemente, la presión parcial de alqueno en la zona de reacción se reduce hasta aproximadamente 0 bar retirando sustancialmente todo el alqueno de la zona de reacción cuando están presentes niveles bajos de oxígeno molecular. En una realización de la presente invención, reducir la presión parcial de alqueno comprende retirar todos los gases reaccionantes (es decir, alqueno, ácido carboxílico opcional y cualquier oxígeno presente) de la zona de reacción, por ejemplo purgando la zona de reacción con un gas inerte, tal como nitrógeno.

La reacción se lleva a cabo típicamente a una temperatura, T, de al menos 100°C, tal como al menos 140 °C.

20 La temperatura de reacción se reduce hasta menos de 100°C, tal como hasta 50°C o menos, por ejemplo, hasta temperatura ambiente, tal como aproximadamente 20°C .

25 Generalmente, en la fabricación de un carboxilato de alqueno, tal como acetato de vinilo, trabajando en condiciones de estado estacionario, la concentración de oxígeno en la corriente de salida de la zona de reacción es mayor de 2% en volumen. Sin embargo, durante una puesta en marcha, una interrupción o desajustes del procedimiento, la concentración de oxígeno en la corriente de salida puede estar a un nivel bajo, esto es menor que 2% en volumen, tal como de 0 a 0,5% en volumen o de 0 a 0,2% en volumen.

30 En general, la cantidad de benceno producida durante la exposición del catalizador al alqueno en presencia de bajos niveles de oxígeno variará, dependiendo de, por ejemplo, la concentración de oxígeno exacta en la corriente de salida, la temperatura de reacción, el catalizador específico usado, la presión parcial del alqueno y la presión de reacción total. Además, la cantidad de benceno producida dependerá del período de tiempo durante el cual el catalizador está expuesto al alqueno en presencia de bajos niveles de oxígeno.

35 En la presente invención, el catalizador se expone a un alqueno (y opcionalmente ácido carboxílico) en presencia de bajos niveles de oxígeno durante un período de tiempo (período de contacto), Z, antes de que se reduzcan la presión parcial del alqueno y/o la temperatura de reacción. Generalmente, el período de contacto, Z, debe minimizarse.

Por ejemplo, cuando el catalizador se expone a alqueno a bajos niveles de oxígeno durante períodos de tiempo cortos a temperaturas de reacción relativamente bajas, solo pueden producirse cantidades relativamente pequeñas de benceno que no afectan significativamente a la calidad del producto.

40 Sin embargo, puede esperarse que se produzcan cantidades superiores de benceno cuando la concentración de oxígeno en la corriente de salida es significativamente menor de 2% en volumen, tal como de 0 a 0,5% en volumen, y/o cuando el catalizador se expone a alqueno a bajos niveles de oxígeno durante períodos de tiempo más largos.

45 La formación de benceno puede determinarse mediante cualquier método adecuado conocido en la técnica, por ejemplo, tal como cromatografía de gases y/o espectrometría de masas. La cantidad de benceno producida puede medirse, por ejemplo, en la corriente de salida directamente a la salida de la zona de reacción y/o en un punto más allá de la salida de la zona de reacción, tal como en el producto de acetato de vinilo final.

50 También se ha encontrado que si la concentración de oxígeno en la corriente de salida se reduce significativamente por debajo de 2% en volumen, tal como hasta 0,5% en volumen o menos, el catalizador se inhibe. Un catalizador empleado en un procedimiento para la producción de carboxilato de alqueno antes de una interrupción o un desajuste del procedimiento se inhibirá si muestra más de 10% de pérdida en la actividad al reanudar las condiciones de trabajo normales del procedimiento en comparación con su actividad inmediatamente antes de la interrupción/el desajuste del procedimiento.

Se ha encontrado que la extensión hasta la que se inhibe el catalizador depende del período de tiempo (período de

contacto) a lo largo del cual el catalizador está expuesto a alqueno, y opcionalmente ácido carboxílico, en ausencia sustancial de oxígeno.

La actividad de un catalizador puede determinarse mediante cualquier método adecuado conocido en la técnica, por ejemplo, mediante el análisis de la cantidad de producto producida usando técnicas analíticas adecuadas, tales como cromatografía de gases y/o espectrometría de masas. Típicamente, en un procedimiento en lecho fluido para la fabricación de acetato de vinilo, la velocidad de producción de acetato de vinilo se determina adecuadamente calculando la cantidad de producto de acetato de vinilo producida por unidad de catalizador por unidad de tiempo. Por ejemplo, el rendimiento espacio-tiempo puede medirse como la producción de acetato de vinilo en gramos de acetato de vinilo producidos por kilogramo de catalizador por hora (gVA/kg-cat/h).

El grado exacto de inhibición del catalizador también puede depender de factores distintos a la concentración de oxígeno y el período de contacto, Z, tales como la naturaleza específica del catalizador empleado, la sensibilidad del catalizador al alqueno y el ácido carboxílico, la naturaleza del reaccionante o los reaccionantes a los que se expone el catalizador y sus presiones parciales, y también la temperatura de reacción. Generalmente, sin embargo, el período de contacto, Z, entre el catalizador y el alqueno (y opcionalmente el ácido carboxílico) en ausencia sustancial de oxígeno debe minimizarse. Adecuadamente, en la producción de acetato de vinilo usando un metal del Grupo VIII, tal como paladio, promovido, el período de contacto, Z, del catalizador con etileno o etileno y ácido acético, en ausencia sustancial de oxígeno molecular, está en el intervalo [>0 a 12] horas y preferiblemente en el intervalo [>0 a 6] horas.

La inhibición del catalizador puede ser mayor cuando el catalizador se expone tanto a alqueno como a ácido carboxílico, en ausencia sustancial de oxígeno molecular. Así, cuando el catalizador se pone en contacto con alqueno y ácido carboxílico, tal como etileno y ácido acético, en ausencia sustancial de oxígeno molecular, el período de contacto es preferiblemente menor que el período de contacto con alqueno solo. El período de contacto, Z, está en el intervalo [>0 a 12] horas, preferiblemente, en el intervalo [>0 a 6] horas.

La inhibición del catalizador también puede mitigarse al menos parcialmente al reducir la presión parcial de ácido carboxílico en la zona de reacción, aun cuando no se reduzca la presión parcial de alqueno o no se reduzca la temperatura de reacción. Preferiblemente, sin embargo, para evitar o mitigar la inhibición del catalizador y simultáneamente evitar o mitigar la producción de benceno, se reduce la presión parcial de alqueno y/o se reduce la temperatura.

A minimizar el tiempo de contacto del catalizador con el alqueno o el alqueno y el ácido carboxílico, en ausencia sustancial de oxígeno molecular, la reducción en la actividad catalítica puede evitarse o al menos mitigarse, evitando de ese modo períodos de puesta en marcha prolongados y/o reduciendo el tiempo empleado antes de que el procedimiento recupere las velocidades de producción completas después de la interrupción. En particular, pueden ponerse en práctica procedimientos en lecho fluido a niveles de oxígeno molecular nominales superiores en la zona de reacción que en procedimientos de lecho fijo. Así, por ejemplo, durante la puesta en marcha de un procedimiento en lecho fluido, en el que el catalizador se pone en contacto, antes de la introducción del gas que contiene oxígeno molecular, con alqueno o alqueno y ácido carboxílico durante un período de tiempo prolongado, el catalizador pierde actividad y por lo tanto el oxígeno molecular introducido en la zona de reacción no se consume, conduciendo a altos niveles de oxígeno molecular en la salida de la zona de reacción y a un riesgo de explosión incrementado. Al emplear el procedimiento de la presente invención se mitiga el funcionamiento inseguro.

A menos que se indique otra cosa, todas las medidas de la composición en porcentaje a lo largo de esta memoria descriptiva son medidas referidas al porcentaje en volumen. El volumen de oxígeno molecular en la corriente de salida procedente de la zona de reacción, según se usa en la presente memoria, se mide sobre una base de "gas seco", es decir después de la retirada de los materiales condensables que puedan estar presentes en la corriente de salida en el punto de escape de la zona de reacción.

Típicamente, la producción de un carboxilato de alqueno tal como acetato de vinilo se lleva a cabo heterogéneamente con los reaccionantes estando presentes en fase gaseosa o como una mezcla de fases gaseosa y líquida. El procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo como un procedimiento en lecho fijo o en lecho fluido, preferiblemente, un procedimiento en lecho fluido.

El alqueno puede ser cualquier alqueno adecuado o una mezcla de alquenos, pero es preferiblemente un alqueno C_2 - C_4 , tal como etileno.

El alqueno puede alimentarse en forma sustancialmente pura o mezclado con otros materiales, tales como, por ejemplo, otros alquenos o hidrocarburos, hidrógeno o materiales inertes. Por ejemplo, cuando el alqueno es etileno, el etileno puede alimentarse en forma sustancialmente pura o puede alimentarse mezclado con uno o más de nitrógeno, metano, etano, dióxido de carbono, agua en forma de vapor de agua, hidrógeno y alquenos o alcanos C_3 / C_4 .

El alqueno puede comprender alqueno reciente y/o reciclado.

El alqueno, por ejemplo, etileno, reciente o reciclado puede introducirse en la zona de reacción bien como corrientes de alimentación separadas o bien como una sola corriente de alimentación que comprende alqueno tanto reciente como reciclado.

- 5 El ácido carboxílico puede ser cualquier ácido carboxílico o una mezcla de ácidos carboxílicos, pero es preferiblemente un ácido carboxílico C₂-C₄, tal como ácido acético.

Los carboxilatos de alqueno que pueden producirse en el procedimiento de la presente invención incluyen propionato de vinilo, acetato de alilo y propionato de alilo.

- 10 Preferiblemente, sin embargo, cuando el alqueno es etileno, el ácido carboxílico usado en el procedimiento de la presente invención es ácido acético, de modo que el carboxilato de alqueno producido es acetato de vinilo.

El ácido carboxílico puede introducirse en la zona de reacción en forma líquida o en forma de vapor. Cuando el procedimiento es un procedimiento en lecho fijo, entonces el ácido carboxílico se introduce preferiblemente en la zona de reacción en forma de vapor. Cuando el procedimiento es un procedimiento en lecho fluido, entonces el ácido carboxílico se introduce preferiblemente en la zona de reacción como un aerosol líquido.

- 15 El ácido carboxílico puede comprender ácido reciente y/o reciclado.

El ácido carboxílico reciente y reciclado puede introducirse en la zona de reacción bien como corrientes de alimentación separadas o bien como una sola corriente de alimentación que comprende ácido tanto reciente como reciclado.

- 20 El ácido carboxílico puede comprender al menos una porción del ácido obtenido de procedimientos posteriores tales como de la separación del ácido de una mezcla del ácido/el carboxilato de alqueno/el agua.

- 25 El gas que contiene oxígeno molecular puede ser cualquier gas adecuado que contenga oxígeno molecular y puede ser adecuadamente aire o un gas más rico o más pobre en oxígeno molecular que el aire. Un gas que contiene oxígeno molecular adecuado puede ser, por ejemplo, oxígeno diluido con un diluyente adecuado, por ejemplo nitrógeno, argón o dióxido de carbono. Preferiblemente, el gas que contiene oxígeno molecular es oxígeno esencialmente puro.

- 30 Bajo condiciones de trabajo normales, el alqueno, el ácido carboxílico y el gas que contiene oxígeno molecular pueden introducirse en la zona de reacción en cualesquiera proporciones adecuadas para la producción del carboxilato de alqueno. Por ejemplo, el alqueno puede estar presente en la alimentación a la zona de reacción en un intervalo entre 30 y 85% en moles de la composición de reacción total, preferiblemente al menos 50% en moles, tal como en una cantidad de al menos 60% en moles de la composición de reacción total. El ácido carboxílico puede estar presente en la alimentación a la zona de reacción en un intervalo entre 2 y 30% en moles de la composición de reacción total, preferiblemente de 5 a 15% en moles. La cantidad de gas que contiene oxígeno molecular presente en la alimentación a la zona de reacción está controlada por restricciones de inflamabilidad. En un reactor de lecho fluido el gas que contiene oxígeno molecular se añade preferiblemente directamente a la zona de reacción y el oxígeno puede estar presente a un nivel superior, por ejemplo, en un intervalo de 3 a 20% en moles de la composición de reacción total. El resto de un gas inerte, preferiblemente uno o más de nitrógeno, dióxido de carbono y argón también puede estar presente en la alimentación de reaccionantes.

- 40 El catalizador para el uso en el procedimiento de la presente invención puede ser cualquier metal del Grupo VIII promovido adecuado para la producción de un carboxilato de alqueno a partir de un alqueno, un ácido carboxílico y un gas que contiene oxígeno molecular.

Cuando el acetato de vinilo es el carboxilato de alqueno, el catalizador adecuado para el uso en la producción de acetato de vinilo en un procedimiento en lecho fijo puede comprender cualquier catalizador adecuado conocido en la técnica, por ejemplo, según se describe en GB 1 559 540 y US 5.185.308.

- 45 GB 1 559 540 describe un catalizador activo para la preparación de acetato de vinilo mediante la reacción de etileno, ácido acético y oxígeno molecular, consistiendo esencialmente el catalizador en:

(1) un soporte de catalizador que tiene un diámetro de las partículas de 3 a 7 mm y un volumen de poros de 0,2 a 1,5 ml/g, teniendo una suspensión acuosa al 10% en peso del soporte de catalizador un pH de 3,0 a 9,0,

(2) una aleación de paladio-oro distribuida en una capa superficial del soporte de catalizador, extendiéndose la capa superficial menos de 0,5 mm desde la superficie del soporte, estando presente el paladio en la aleación en una cantidad de 1,5 a 5,0 gramos por litro de catalizador, y estando presente el oro en una cantidad de 0,5 a 2,25 gramos por litro de catalizador, y

5 (3) de 5 a 60 gramos por litro de catalizador de acetato de metal alcalino.

US 5.185.308 describe un catalizador impregnado con envuelta activo para la producción de acetato de vinilo a partir de etileno, ácido acético y un gas que contiene oxígeno molecular, consistiendo esencialmente el catalizador en:

(1) un soporte de catalizador que tiene un diámetro de las partículas de alrededor de 3 a alrededor de 7 mm y un volumen de poros de 0,2 a 1,5 ml por gramo,

10 (2) paladio y oro distribuidos en la capa de 1,0 mm de grosor más externa de las partículas de soporte de catalizador, y

(3) de alrededor de 3,5 a alrededor de 9,5% en peso de acetato potásico, en donde la relación en peso de oro a paladio en dicho catalizador está en el intervalo de 0,6 a 1,25.

15 Un catalizador adecuado para el uso en la producción de acetato de vinilo en un procedimiento en lecho fluido puede comprender un metal del Grupo VIII, un promotor del catalizador y un copromotor opcional.

20 Con respecto al metal del Grupo VIII, el metal preferido es paladio. Fuentes de paladio adecuadas incluyen cloruro de paladio (II), tetracloropaladato de sodio o potasio, (II), (Na_2PdCl_4 o K_2PdCl_4), acetato de paladio, nitrato de paladio (II) o sulfato de paladio (II). El metal puede estar presente en una concentración de más de 0,2% en peso, preferiblemente más de 0,5% en peso basado en el peso total de catalizador. La concentración de metal puede ser tan alta como 10% en peso. Generalmente, cuanto mayor sea la carga de metal activo en un catalizador adecuado para el uso en la producción de acetato de vinilo, más catalíticamente activo será

25 Además del metal de Grupo VIII, el catalizador para la producción de acetato de vinilo comprende un promotor. Promotores adecuados incluyen oro, cobre, cerio o sus mezclas. Un promotor preferido es el oro. Fuentes de oro adecuadas incluyen cloruro de oro, ácido tetracloroáurico (HAuCl_4), NaAuCl_4 , KAuCl_4 , acetato de dimetiloro, acetoaurato de bario o acetato de oro. El compuesto de oro preferido es HAuCl_4 . El metal promotor puede estar presente en una cantidad de 0,1 a 10% en peso en el catalizador acabado.

30 El catalizador adecuado para el uso en la producción de acetato de vinilo también puede comprender un material copromotor. Copromotores adecuados incluyen metales del Grupo I, el Grupo II, lantánidos o de transición, por ejemplo cadmio, bario, potasio, sodio, manganeso, antimonio y/o lantano, que están presentes en el catalizador acabado como sales, p. ej. una sal de acetato. Las sales preferidas son acetato de potasio o sodio. El copromotor está presente preferiblemente en la composición de catalizador en una concentración de 0,1 a 15% en peso de catalizador, más preferiblemente de 1 a 5% en peso.

35 Cuando se usa una alimentación de ácido acético líquida, la concentración preferida de sal copromotora es hasta 6% en peso, especialmente de 2,5 a 5,5%. Cuando el ácido se introduce en fase de vapor, la sal copromotora está presente preferiblemente en una concentración de hasta 11% en peso.

40 El catalizador puede ser un catalizador soportado. Soportes de catalizador adecuados incluyen sílice, alúmina, sílice/alúmina, titanía, sílice/titanía o zirconia porosas. Cuando el catalizador es un catalizador adecuado para el uso en la producción de acetato de vinilo, y en particular para el uso en un procedimiento en lecho fluido, el soporte es preferiblemente sílice y, adecuadamente, el soporte puede tener un volumen de poros de 0,2 a 3,5 ml por gramo de soporte, una superficie específica de 5 a 800 m^2 por gramo de soporte y una densidad en masa aparente de 0,3 a 1,5 g/ml.

En un reactor de lecho fluido las partículas del catalizador se mantienen en estado fluidizado mediante un flujo de gas adecuado a través del sistema. Un caudal excesivo puede provocar la canalización del gas a través del reactor, lo que disminuye la eficacia de conversión.

45 Un catalizador típico útil para la producción de acetato de vinilo en una reacción en lecho fluidizado puede tener la siguiente distribución del tamaño de las partículas:-

0 a 20 micras 0-30% en peso

ES 2 388 663 T3

20 a 44 micras	0-60% en peso
44 a 88 micras	10-80% en peso
88 a 106 micras	0-80% en peso
>106 micras	0-40% en peso
>300 micras	0-5% en peso

5 Los expertos en la técnica reconocerán que los tamaños de las partículas de soporte de 44, 88, 106 y 300 micras son medidas arbitrarias ya que se basan en tamaños de tamiz estándar. Los tamaños de las partículas y las distribuciones de tamaño de las partículas pueden medirse mediante un dispositivo láser automatizado tal como un Microtrac X100.

El catalizador puede prepararse mediante cualquier método adecuado. Por ejemplo, el catalizador para la producción de acetato de vinilo puede prepararse mediante el método detallado en EP-A-0672453.

El método de preparación del catalizador puede variarse para optimizar el comportamiento del catalizador basándose en maximizar el rendimiento y la selectividad.

10 El procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo a una temperatura en la zona de reacción, T, de 100 a 400°C y a presión atmosférica o mayor que la atmosférica, por ejemplo, a hasta 20 bar manométricos.

15 Por ejemplo, el procedimiento para la producción de acetato de vinilo cuando se lleva a cabo en una zona de reacción de lecho fluido puede hacerse funcionar a una temperatura de 100 a 400°C, preferiblemente de 140 a 210°C, y una presión de 1×10^5 a 2×10^6 Pa manométricos (de 1 a 20 bar manométricos), preferiblemente de 6×10^5 a $1,5 \times 10^6$ Pa manométricos (de 6 a 15 bar manométricos), especialmente de 7×10^5 a $1,2 \times 10^6$ Pa manométricos (de 7 a 12 bar manométricos).

20 El procedimiento para la producción de acetato de vinilo cuando se lleva a cabo en una zona de reacción de lecho fijo puede hacerse funcionar adecuadamente a una temperatura de 100 a 400°C, preferiblemente de 140 a 180°C, y una presión de 1×10^5 a 2×10^6 Pa manométricos (de 1 a 20 bar manométricos), preferiblemente de 6×10^5 a $1,5 \times 10^6$ Pa manométricos (de 6 a 15 bar manométricos), especialmente de 7×10^5 a $1,2 \times 10^6$ Pa manométricos (de 7 a 12 bar manométricos).

La invención se ilustrará ahora mediante referencia a los siguientes Ejemplos y Figuras.

La Figura 1 es una gráfica que ilustra el efecto sobre la actividad catalítica de pretratar un catalizador de acetato de vinilo con etileno o una mezcla de etileno y ácido acético, antes de poner en contacto con oxígeno.

25 La Figura 2 es una gráfica que ilustra el efecto sobre la actividad catalítica de pretratar un catalizador de acetato de vinilo con una mezcla de etileno y ácido acético, antes de poner en contacto con oxígeno.

La Figura 3 es una gráfica que ilustra el efecto sobre la concentración de oxígeno de la corriente de productos procedente de la zona de reacción de un reactor de lecho fluidizado de acetato de vinilo al pretratar el catalizador con etileno o una mezcla de etileno y ácido acético.

30 La Figura 4 es una gráfica que muestra el incremento en la producción de benceno obtenida a partir de un procedimiento de producción de acetato de vinilo en lecho fluido a medida que se disminuye la concentración de oxígeno en la corriente de productos procedente de la zona de reacción.

Ejemplos

Ejemplo 1

35 Estos experimentos demuestran el efecto sobre la actividad catalítica de:

1) poner en contacto un catalizador de acetato de vinilo con etileno antes de poner en contacto con oxígeno

2) poner en contacto un catalizador de acetato de vinilo con una mezcla de etileno y ácido acético antes de poner en contacto con oxígeno.

5 Una muestra de 1,8 g de un catalizador de paladio-acetato de vinilo promovido se mezcló con 20-22 g de un diluyente inerte, y se puso en contacto durante un período de 18, 66 o 138 horas bien con etileno o bien con una mezcla de etileno y ácido acético, a 160°C y 8 bar manométricos en un microrreactor de lecho fluidizado.

Los caudales de etileno y ácido acético eran 0,49 mol/h y 0,05 mol/h, respectivamente. El microrreactor de lecho fluidizado tenía un diámetro de 2,54 cm (1 pulgada) y estaba equipado con bandejas separadoras. El flujo de gas se proporcionaba a través de una cámara de sobrepresión en la base de la unidad, y también desde un pequeño aspersor montado dentro del lecho fluido.

10 Después del pretratamiento con etileno o una mezcla de etileno y ácido acético, cada catalizador se probó en el microrreactor de lecho fluidizado que se hacía funcionar a 160°C y 8 bar. Una mezcla de reacción de 52 % en moles de etileno, 5% en moles de ácido acético y 1,9% en moles de oxígeno, con el resto de nitrógeno, a un caudal total de 0,93 mol/h se alimentó al reactor. Las muestras se retiraron periódicamente y el acetato de vinilo se midió mediante cromatografía de gases (GC, por sus siglas en inglés).

15 Los resultados se muestran en las Figs. 1 y 2. La Figura 1 muestra el perfil de actividad (rendimiento espacio tiempo (STY, por sus siglas en inglés) en gVA/kgcat/h) para un catalizador no pretratado reciente (catalizador 1) en comparación con catalizadores equivalentes (2 y 3) que se han pretratado mediante exposición a etileno y una mezcla de etileno y ácido acético, respectivamente, durante 138 horas. Puede observarse que ambos catalizadores 2 y 3 tienen una actividad inicial significativamente reducida en comparación con el catalizador no pretratado. Con
20 tiempo en la corriente los catalizadores empiezan a recuperar algo de la actividad perdida.

También puede observarse que el catalizador expuesto a una mezcla de etileno y ácido acético (catalizador 3) es más intensamente inhibido que el expuesto a etileno solo (catalizador 2).

25 La Figura 2 muestra una comparación del catalizador no pretratado (catalizador 1, como anteriormente) con catalizadores que se han pretratado en una mezcla de etileno y ácido acético durante dos períodos de tiempo diferentes, a saber 18 horas (catalizador 4) y 138 horas (catalizador 3, como anteriormente), respectivamente.

Puede observarse que la extensión inicial de inhibición del catalizador está relacionada con el espacio de tiempo durante el cual el catalizador estaba expuesto a la mezcla de etileno y ácido acético.

Ejemplo 2

30 Muestras de 300 g de catalizadores de paladio-acetato de vinilo promovidos se pretrataron durante 18 horas (a menos que se indique otra cosa) en un reactor de lecho fluidizado con un diámetro de 38 mm (1 ½ pulgadas), equipado con bandejas separadoras con los materiales que se especifican en la Tabla 1. Se proporcionó un flujo de gas a través de una cámara de sobrepresión en la base de la unidad, y también a partir de un pequeño aspersor montado dentro del lecho fluido. Se proporcionó calentamiento mediante una camisa de aceite de tres zonas, y los gases de alimentación se pretrataron antes de entrar en el reactor. El reactor se hizo funcionar a 8 bar manométricos
35 y 155°C. Se usó nitrógeno en todos los tratamientos a menos que se indique otra cosa.

Catalizador	Atmósfera de pretratamiento
5	Etileno, ácido acético, acetato de vinilo, nitrógeno
6	Etileno, nitrógeno (con purga*)
7	Etileno, ácido acético, nitrógeno
8	Ácido acético, nitrógeno
9	Etileno, nitrógeno
*catalizador purgado durante la noche con nitrógeno después del pretratamiento con etileno/nitrógeno pero antes de la reacción.	

Después del pretratamiento el reactor se purgó con nitrógeno durante 1 hora. Una alimentación que comprendía 60% en moles de etileno, 12% en moles de ácido acético, 6,8% en moles de oxígeno, el resto nitrógeno, se alimentó a continuación al reactor. El flujo de oxígeno al reactor se registró en gramos por hora (g/h) usando un controlador

del flujo másico. El nivel de oxígeno en la corriente que salía del reactor se midió usando un analizador de oxígeno Servomex, lo que se presentaba en porcentaje en peso (% en peso).

5 Los resultados se muestran en la Fig. 3. La Figura 3 muestra los niveles de oxígeno que salen del reactor para los catalizadores pretratados 5 a 9 en comparación con el nivel de oxígeno en la alimentación al reactor. Pueden observarse niveles variables de inhibición basándose en el tiempo empleado para que los niveles de oxígeno en la salida disminuyan con relación al nivel de alimentación de oxígeno, indicando conversión de oxígeno.

10 Como puede observarse a partir de la Fig. 3, el catalizador 7, pretratado con etileno, ácido acético y nitrógeno, era el más inhibido, y se inhibía más que un catalizador pretratado con etileno y nitrógeno solo (catalizadores 6 y 9). La purga de nitrógeno usada sobre el catalizador 6 antes de la puesta en marcha parecía tener poca diferencia con la inhibición de este catalizador en comparación con el catalizador 9 que había tenido el mismo pretratamiento con etileno y nitrógeno, pero sin la purga de nitrógeno posterior.

15 Como demuestra una comparación del catalizador 7 con el catalizador 6 o el catalizador 9, la exposición tanto a ácido acético como a etileno inhibe el catalizador en una extensión mayor que la exposición a etileno solo. Sin embargo, el catalizador pretratado con ácido acético y nitrógeno solo (catalizador 8) mostraba poca o ninguna inhibición en comparación con un catalizador reciente.

Ejemplo 3

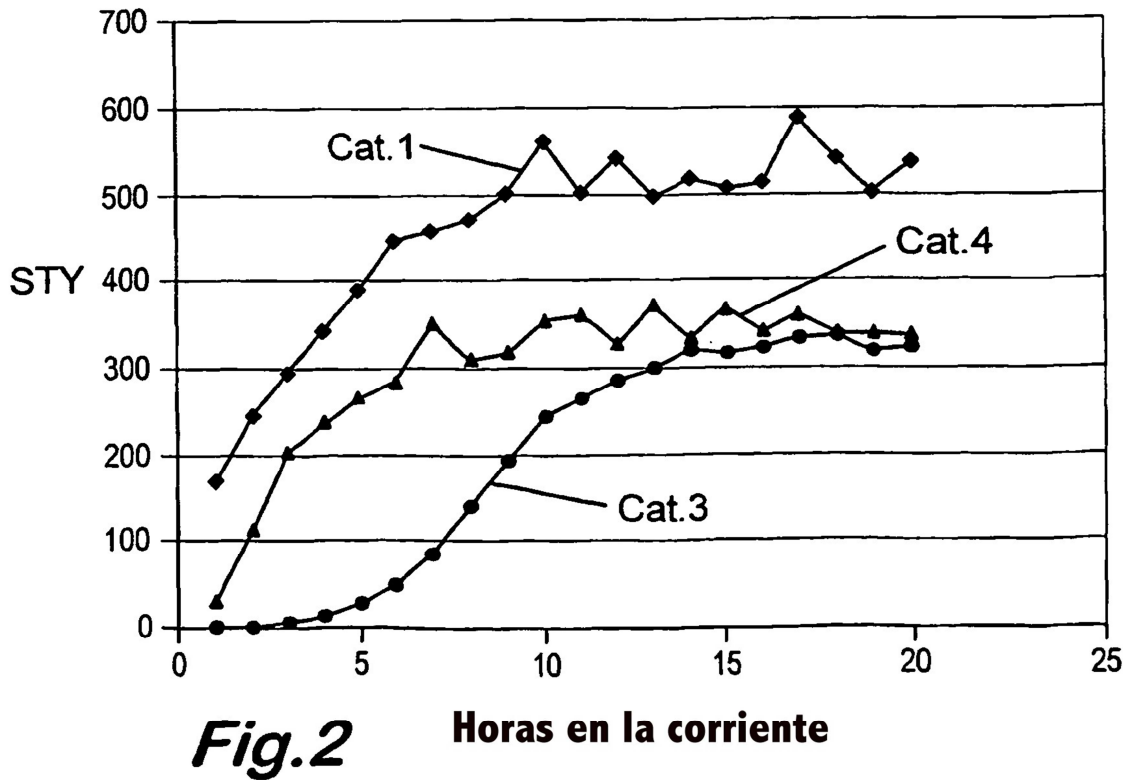
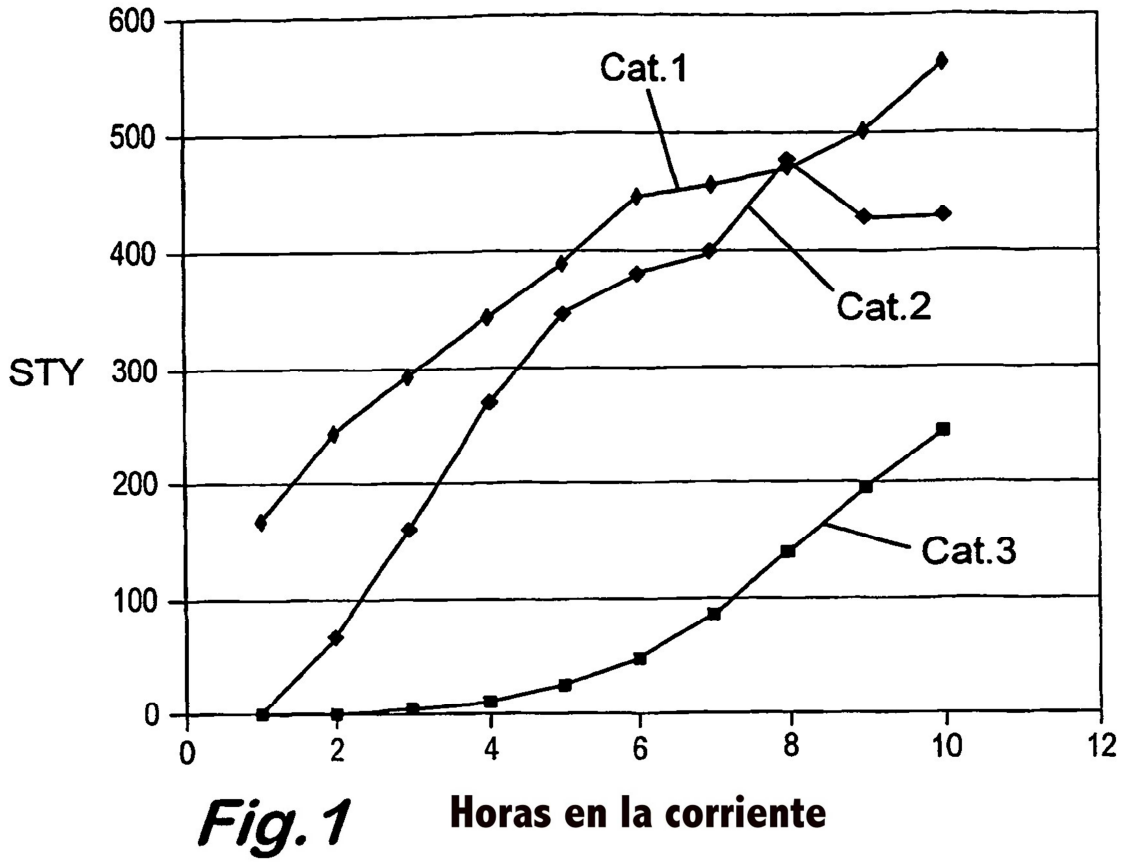
20 Un reactor de lecho fluidizado se hizo funcionar con niveles variables de oxígeno en la corriente de productos que sale del reactor. El reactor se hizo funcionar a una temperatura de aproximadamente 155°C y a una presión de aproximadamente 7,5 bar manométricos. La alimentación al reactor comprendía etileno, ácido acético y 3,5% en moles de oxígeno. La conversión de oxígeno se ajustó para dar una concentración de oxígeno en la corriente de salida del reactor dentro del intervalo de aproximadamente 0,2 a 2,5% en volumen. La concentración de oxígeno de la corriente de salida del reactor se midió como una media a lo largo de un período de 24 horas antes de tomar una muestra de la corriente para el análisis de benceno.

25 Los resultados se muestran en la Figura 4. Puede observarse que la producción de benceno se incrementa significativamente a medida que se reduce la concentración de oxígeno en la corriente de salida del reactor. En particular, se produce por debajo de alrededor de 2% en volumen de oxígeno sobre 100 ppb de benceno.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento en lecho fluido para la producción de un carboxilato de alqueno al hacer reaccionar un alqueno, un ácido carboxílico y un gas que contiene oxígeno molecular en una zona de reacción en presencia de un catalizador que comprende paladio, un promotor y opcionalmente un copromotor a una temperatura elevada, T, para producir una corriente de salida desde la zona de reacción que comprende carboxilato de alqueno y oxígeno, caracterizado porque, cuando durante un desajuste del procedimiento o una interrupción el catalizador se expone al alqueno a una presión parcial, P, en presencia o ausencia del ácido carboxílico y la corriente de salida comprende menos de 2% en volumen de oxígeno, entonces la presión parcial, P, del alqueno se reduce hasta al menos 50% menor que P y/o la temperatura de reacción se reduce hasta menos de 100°C, de modo que para suprimir la formación de benceno y/o suprimir la inhibición del catalizador, el período de tiempo, Z, durante el cual el catalizador se expone al alqueno en presencia o ausencia del ácido carboxílico y a niveles de oxígeno de menos de 2% en volumen antes de que la presión parcial del alqueno se reduzca hasta al menos 50% menor que P y/o la temperatura de reacción se reduzca hasta menos de 100°C está en el intervalo $[>0 \text{ a } 12]$ horas.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador se pone en contacto con alqueno en presencia del ácido carboxílico.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la corriente de salida comprende de 0 a 0,5% en volumen de oxígeno.
4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que la corriente de salida comprende de 0 a 0,2% en volumen de oxígeno.
5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la presión parcial de alqueno, P, en la zona de reacción es al menos 1 bar.
6. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la presión parcial de alqueno en la zona de reacción se reduce al retirar sustancialmente todo el alqueno de la zona de reacción.
7. Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que el alqueno, el ácido carboxílico opcional y cualquier oxígeno presente se retiran de la zona de reacción al purgar la zona de reacción con un gas inerte, preferiblemente nitrógeno.
8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura, T, de al menos 140°C.
9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura de reacción se reduce hasta al menos 50°C por debajo de T.
10. Un procedimiento según la reivindicación 9, en el que la temperatura de reacción se reduce hasta 50°C o menos.
11. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador está en contacto con el alqueno, y opcionalmente el ácido carboxílico, a bajos niveles de oxígeno molecular, durante $[>0 \text{ a } 6]$ horas, antes de reducir la presión parcial del alqueno y/o reducir la temperatura de reacción.
12. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el procedimiento para la producción de carboxilato de alqueno se lleva a cabo heterogéneamente, estando presentes los reaccionantes en fase gaseosa o como una mezcla de fases gaseosa y líquida.
13. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el alqueno es un alqueno C_2-C_4 .
14. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el ácido carboxílico es un ácido carboxílico C_2-C_4 .
15. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el alqueno está presente en la alimentación a la zona de reacción en un intervalo entre 30 y 85% en moles de la composición de reacción total.
16. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el ácido carboxílico está presente en la alimentación a la zona de reacción en un intervalo entre 2 y 30% en moles de la composición de reacción total.

17. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el gas que contiene oxígeno molecular es oxígeno molecular.
18. Un procedimiento según la reivindicación 17, en el que el gas que contiene oxígeno molecular está presente en la alimentación a la zona de reacción en una cantidad en el intervalo 3 a 20% en moles de la composición de reacción total.
19. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el alqueno es etileno y el ácido carboxílico es ácido acético, de modo que el carboxilato de alqueno producido es acetato de vinilo.
20. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador para el uso en el procedimiento para la producción de carboxilato de alqueno comprende paladio, un promotor seleccionado de oro, cobre, cerio y sus mezclas y un material copromotor seleccionado de cadmio, bario, potasio, sodio, manganeso, antimonio y/o lantano, presente en el catalizador acabado como una sal.
21. Un procedimiento según la reivindicación 20, en el que el catalizador está soportado sobre un soporte de catalizador seleccionado de sílice, alúmina, sílice/alúmina, titania, sílice/titania y zirconia porosas.
22. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura en la zona de reacción, T, está en el intervalo 100°C-400°C y la presión en la zona de reacción es de presión atmosférica hasta 20 bar manométricos.



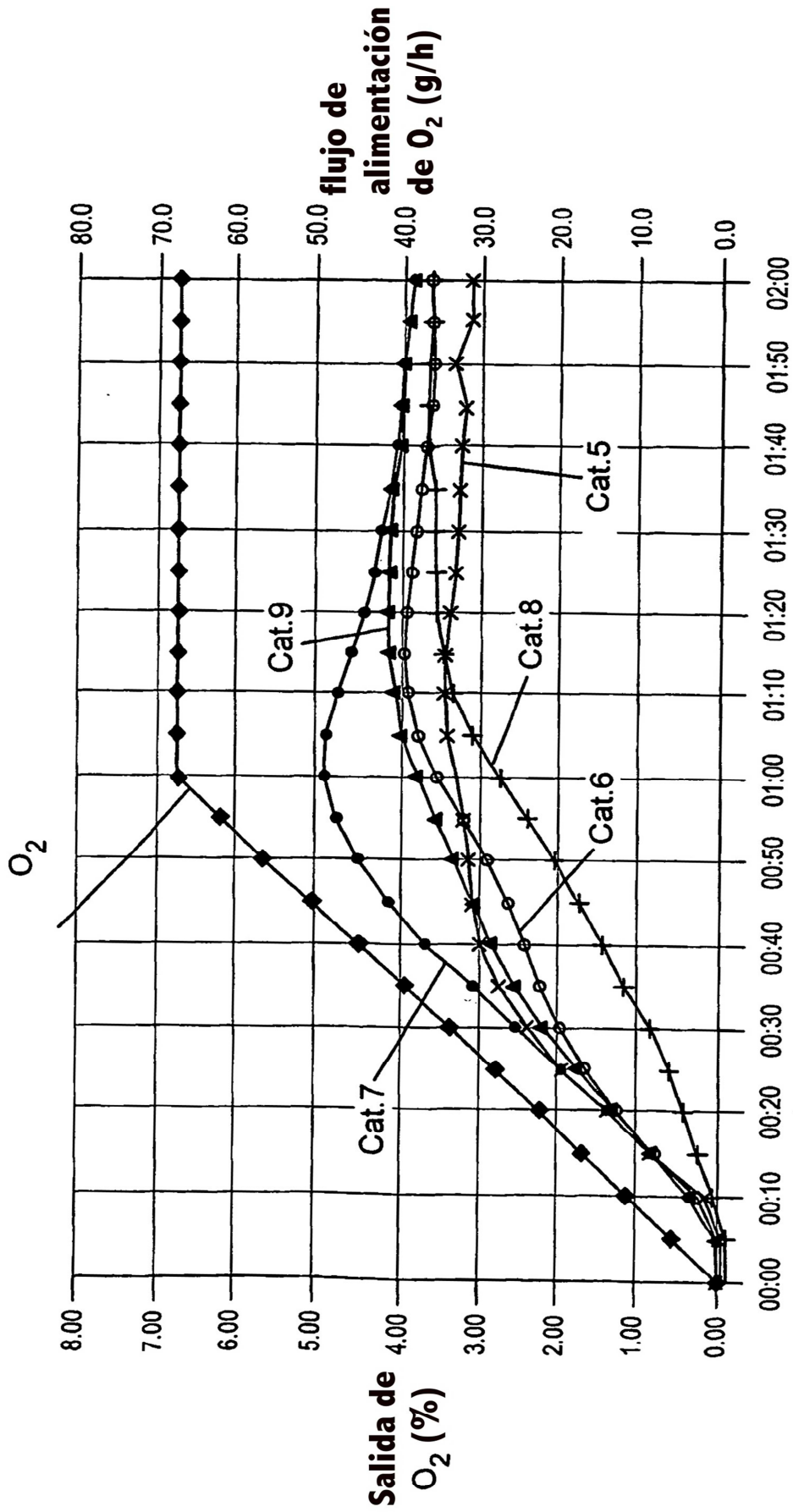


Fig.3
Tiempo desde la entrada de O₂ (horas:minutos)

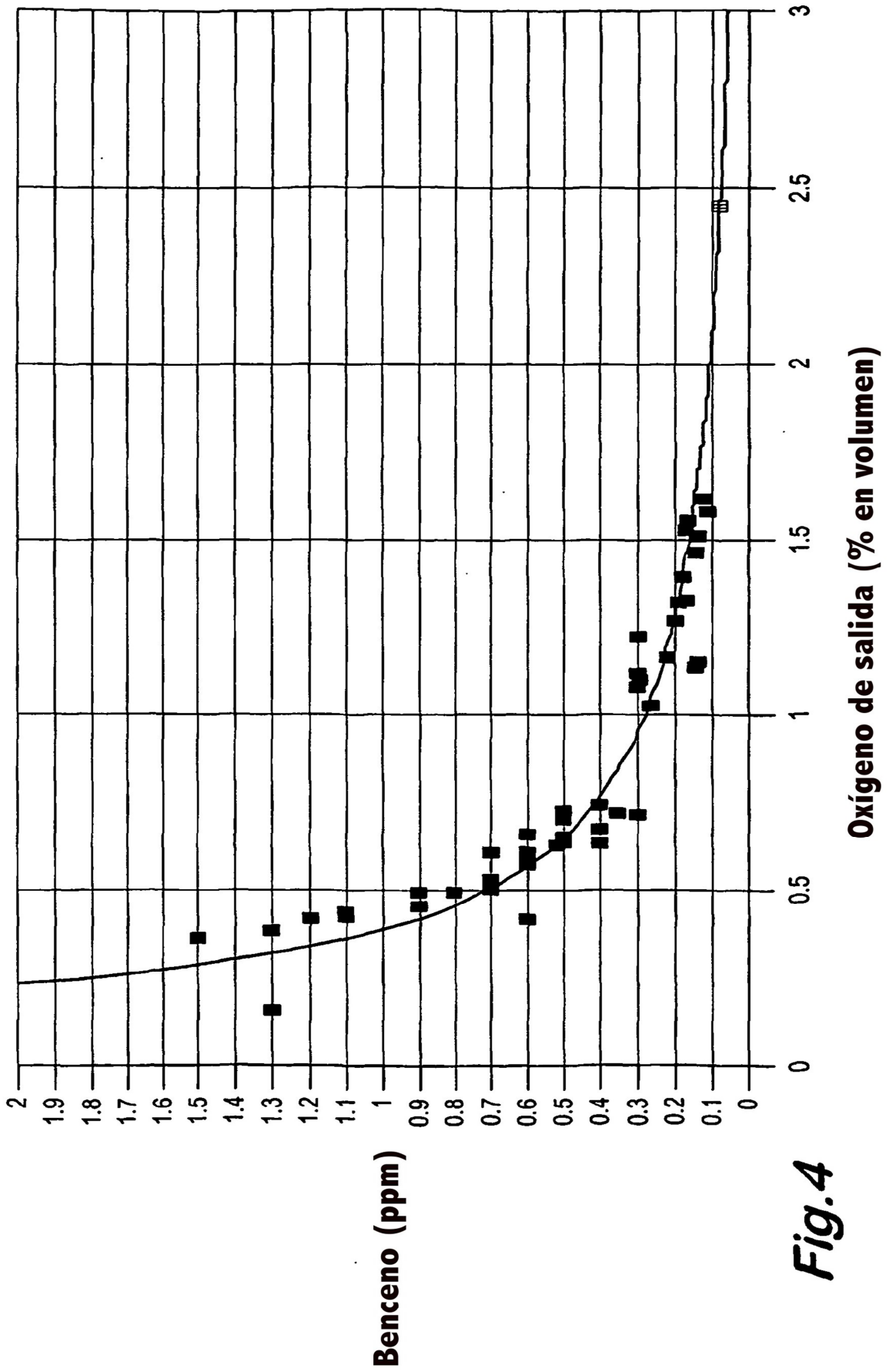


Fig.4