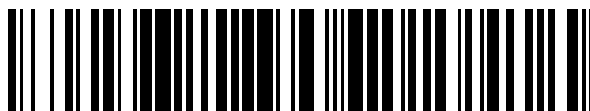


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 629**

51 Int. Cl.:

B01J 8/06 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

C07C 67/055 (2006.01)

C07C 69/15 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2010** **E 10703485 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2012** **EP 2398585**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para la preparación de acetato de vinilo**

30 Prioridad:

19.02.2009 DE 102009001021

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

20.03.2013

73 Titular/es:

WACKER CHEMIE AG (100.0%)

Hanns-Seidel-Platz 4

81737 München, DE

72 Inventor/es:

DAFINGER, WILLIBALD;

HOLL, PETER;

RUDOLF, GÜNTHER y

SCHÖNLEBEN, MARTIN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 398 629 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 y dispositivo para la preparación de acetato de vinilo

- 5 El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de acetato de vinilo en un proceso continuo en fase gaseosa, catalizado heterogéneamente, mediante reacción de etileno con ácido acético y oxígeno en un reactor con haz de tubos.
- 10 El acetato de vinilo (VAM) se prepara en un procedimiento continuo mediante devolución de la corriente de producto purificada (sistema de gas en circuito). En este caso, en un proceso en fase gaseosa, catalizado heterogéneamente, el etileno reacciona con ácido acético y oxígeno en presencia catalizadores de lecho fijo, que por lo general contienen sales de paladio y de metales alcalinos sobre un material de soporte, y que adicionalmente pueden estar dopados todavía con oro, rodio o cadmio.
- 15 Los eductos (productos de partida) etileno, oxígeno y ácido acético se convierten químicamente en una reacción exotérmica (VAM: $\Delta_B H^\circ_{299} = -176 \text{ kJ/mol}$), por lo general a una presión de 1 a 30 bares y a una temperatura de 130 °C hasta 200 °C, en un reactor de lecho fijo con tubos para dar acetato de vinilo:

$$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
- 20 La principal reacción secundaria es la oxidación total del etileno para dar CO_2 :

$$\text{C}_2\text{H}_4 + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$$

 ¡ El calor de formación es en este caso de $\Delta_B H^\circ_{299} = -1.324 \text{ kJ/mol}$!
 El grado de conversión del etileno se sitúa aproximadamente en un 10 %, el grado de conversión del ácido acético se sitúa en un 20 hasta 30 % y el grado de conversión del oxígeno es de hasta 90 %.
- 25 En el caso de la preparación de acetato de vinilo, una mezcla gaseosa, que se compone predominantemente de etileno, dióxido de carbono, etano, nitrógeno y oxígeno, se conduce en circuito cerrado. La corriente gaseosa se reúne delante del reactor de lecho fijo con tubos con los reaccionantes ácido acético, etileno y oxígeno, y se lleva a la temperatura de reacción mediante intercambiadores de calor que se hacen funcionar con un vapor de calefacción. El
- 30 enriquecimiento del gas en circuito con ácido acético se efectúa usualmente por medio de un aparato saturador de ácido acético o un aparato evaporador de ácido acético, calentados con un vapor de calefacción.
- Después de la reacción, los productos de reacción y el ácido acético que no ha reaccionado son separados por condensación desde el gas en circuito y son aportados a la elaboración. El producto que no se ha separado por
- 35 condensación se separa por lavado en un aparato lavador que se hace funcionar con ácido acético. El gas en circuito o una cantidad parcial de éste, antes de que se le reúna de nuevo con los eductos, se purifica con respecto del dióxido de carbono formado. Los productos separados por condensación acetato de vinilo y agua, así como el ácido acético que no ha reaccionado, se separan unos de otros en un proceso de destilación de múltiples etapas, que se hace funcionar usualmente con un vapor de calefacción. Las etapas usuales de destilación son una
- 40 deshidratación (eventualmente también una deshidratación previa), una destilación del azeótropo, una columna para purificación del VAM, un tratamiento del residuo, así como una separación de las sustancias que hierven a bajas temperaturas y de las sustancias que hierven a altas temperaturas.
- La temperatura de reacción en el reactor de lecho fijo con haz de tubos, por lo general de 130 °C hasta 200 °C, se
- 45 ajusta mediante una refrigeración del agua en ebullición a una presión de 1 hasta 10 bares. En este caso, el vapor de agua, el denominado vapor propio, se forma por lo general con una temperatura de 120 °C hasta 185 °C, a una presión de 1 hasta 10 bares, de manera preferida a 2,5 hasta 5 bares. La actividad que disminuye durante el período de tiempo de funcionamiento de un catalizador, se compensa mediante elevación de la temperatura de reacción, es decir de la presión de funcionamiento del sistema de refrigeración del agua en ebullición. En este caso es válido,
- 50 para el tratamiento moderado del catalizador, con el fin de alcanzar un período de tiempo de funcionamiento lo más largo que sea posible, así como de optimizar la selectividad para el etileno, mediante minimización de la formación de CO_2 , realizar la reacción para dar el acetato de vinilo durante un período de tiempo lo más largo que sea posible con una temperatura de reacción lo más baja que sea posible.
- 55 Por lo general, los reactores con haces de tubos de lecho fijo se componen de varios millares, usualmente de 2.000 a 6.000 tubos cilíndricos, empaquetados densamente y dispuestos verticalmente. Para el empleo a gran escala técnica se emplean para esto unos tubos con una longitud de 5 a 6 m y un diámetro interno de 33 mm a 40 mm. La relación de envoltura / volumen es por regla general de 100 a 120 m^{-1} .
- 60 Un problema en el caso de la preparación de acetato de vinilo en un proceso en fase gaseosa catalizado heterogéneamente, en particular en el caso de unos catalizadores cada vez más potentes, lo constituye el calor de reacción puesto en libertad. El procedimiento está caracterizado, en efecto, por una exotermia manifiesta, no tanto en el caso de la reacción principal como en el caso de la reacción secundaria de oxidación del etileno. Incluso en el caso de unos buenos valores de la selectividad para el etileno (> 92 %), en el caso de una relación molar de VAM :
- 65 CO_2 de aproximadamente 7 : 1, a causa del alto calor de formación del CO_2 , ¡ la mitad del calor de reacción procede de esta reacción secundaria !. Incluso en el caso de unos catalizadores para la preparación de VAM mejorados

constantemente en lo que respecta al rendimiento de espacio-tiempo (STY), por ello no se puede mejorar nunca al mismo tiempo también la selectividad para el etileno S_E de tal manera que como resultado del aumento del STY se redujese también la tonalidad térmica (entalpía) total.

En el estado de la técnica se procedió hasta ahora comprimiendo en mayor grado con unos compresores más potentes del gas en circuito, para que aumentase la velocidad de circulación del gas en circuito, y se optimizase la evacuación axial del calor. En este caso, son desventajosas las más altas presiones diferenciales en todos los equipos para el gas en circuito así como la alta velocidad del gas en circuito, más difícil de controlar. Para los habituales catalizadores para la preparación de VAM, cuyo STY se sitúa entre 400 y 700 g de VAM / l de catalizador, tales medidas técnicas, con todas las desventajas mencionadas, resultaron suficientes.

En el caso de unos catalizadores de alto rendimiento para la preparación de VAM, cuyo STY se sitúa manifiestamente por encima de 700 g de VAM / l de catalizador x h, el calor de reacción formado es manifiestamente más alto, con la consecuencia de que la evacuación del calor en el medio de refrigeración mezcla de vapor y agua, incluso con las medidas técnicas antes mencionadas para el aumento de la velocidad del gas en circuito, transcurre demasiado lentamente. Como consecuencia de ello, no sólo se llega crecientemente en el reactor a unas elevaciones locales de la temperatura (puntos calientes, en inglés "hot spots") y con ello a una consiguiente disminución de la selectividad para el etileno, sino que se llega también a unos acortados períodos de tiempo de funcionamiento del catalizador y en total a una formación más alta de productos secundarios.

A partir del documento EP 1033167 A2 se conoce un reactor con haz de tubos con un diámetro interno escalonado, teniendo los tubos, en la zona de la entrada de la mezcla de reacción, un diámetro más pequeño que en la zona de la salida de la mezcla de reacción. Se desaconseja una disminución general del diámetro de los tubos de un reactor con haz de tubos, puesto que con ello aumentarían los costes de fabricación del reactor (más tubos) y aumentaría el gasto para su relleno.

El documento de solicitud de patente alemana DE 199 14 066 A1 divulga un procedimiento para la preparación de acetato de vinilo (VAM) en un reactor individual y no en un reactor con haz de tubos.

El documento de solicitud de patente internacional WO 2006/042659 A1 no se refiere a ningún reactor con haz de tubos relleno con un catalizador, sino que divulga un procedimiento para la preparación de acetato de vinilo (VAM) en un reactor con paredes, estando las paredes revestidas con un catalizador.

El invento se basó en la misión de mejorar el procedimiento para la preparación de acetato de vinilo mediante reacción de etileno con ácido acético y oxígeno en un proceso continuo en fase gaseosa, catalizado heterogéneamente, en el sentido de que se puedan emplear unos catalizadores de alto rendimiento con un rendimiento de espacio-tiempo (STY) de más que 700 g de VAM / l de catalizador x hora, mediando evitación de aumentos locales de la temperatura (hot spots) y por ello de una disminución de la selectividad para el etileno vinculada con ello.

Objeto del invento es un procedimiento para la preparación de acetato de vinilo (VAM) mediante reacción de etileno con ácido acético y oxígeno en un reactor de lecho fijo con haz de tubos en un proceso continuo en fase gaseosa, catalizado heterogéneamente, que está caracterizado porque para la catálisis se emplea un catalizador de alto rendimiento con un rendimiento de espacio-tiempo de > 700 g de VAM / l de catalizador x hora, y porque el reactor con haz de tubos comprende unos tubos con una relación del área de la superficie interna de la envoltura al volumen de $\geq 130 \text{ m}^{-1}$.

Los reactores de lecho fijo con haces de tubos, empleados para la preparación de acetato de vinilo, se componen por regla general de un recipiente cilíndrico, en el que está dispuesto verticalmente un gran número de tubos cilíndricos (el haz de tubos). Los tubos están dispuestos densamente empaquetados en el haz. Usualmente, un reactor de lecho fijo con haz de tubos para el empleo a gran escala técnica comprende desde 2.000 hasta 6.000 tubos. Por lo general, la distancia entre los tubos, es decir entre los ejes interiores céntricos de los tubos, es de 30 a 40 mm. Los espacios intermedios entre los tubos propiamente dichos, y entre los tubos y el recipiente, son atravesados para la refrigeración por una mezcla de agua y vapor de agua como medio de intercambio de calor.

Para el empleo a gran escala técnica son habituales en este caso unos reactores de lecho fijo con haces de tubos con una altura constructiva de algunos metros, es decir por lo general con una longitud de los tubos de 4 a 7 m. En el caso de los tubos se trata de unos tubos de acero con un espesor de pared que es por lo general de 1 a 3 mm. Los tubos están dimensionados en este caso conforme al invento de tal manera que su relación del área de superficie de la envoltura (en el interior del tubo) al volumen del tubo sea de $\geq 130 \text{ m}^{-1}$, de manera preferida de 130 a 160 m^{-1} . El diámetro interno de los tubos es preferiblemente constante a lo largo de su longitud total.

Se mostró que frente a la relación habitual E:V de aproximadamente 100 a 120 m^{-1} , en particular en el caso de una relación del área de superficie de la envoltura/volumen de 130 a 160 m^{-1} , se pueden conseguir unos mejoramientos en lo que respecta a la evacuación del calor de $> 30 \%$. Una evacuación del calor todavía más manifiesta se puede conseguir ciertamente con unos diámetros de tubos esencialmente todavía más pequeños, pero entonces el relleno

de los tubos comienza a resultar antieconómico, o respectivamente, debido a que los tubos se hacen cada vez más estrechos, al realizar el relleno resultan unas considerables formaciones de puentes y espacios vacíos del cuerpo de catalizador, especialmente junto a las paredes. Esto se puede contrarrestar ciertamente mediante una disminución del tamaño de las partículas del catalizador, pero esto da lugar, de nuevo, a una disminución del volumen de los espacios vacíos y por lo tanto a un considerable aumento de la presión diferencial.

Para la catálisis, los tubos se rellenan de un modo conocido con catalizadores de alto rendimiento en forma de partículas con un rendimiento de espacio-tiempo de > 700 g de VAM / l de catalizador x hora, de manera preferida de 800 a 1.500 g de VAM / l de catalizador x hora y de manera especialmente preferida de 900 a 1.500 g de VAM / l de catalizador x hora. Por lo general se trata de unos catalizadores con soporte, que se basan en un material de soporte inorgánico inerte, tal como óxidos de titanio, óxidos de silicio, óxidos de aluminio, que están revestidos con un compuesto de paladio en combinación con unas sales de metales alcalinos, y adicionalmente todavía con oro, rodio o cadmio. Los catalizadores con soporte se pueden presentar en forma de esferas, cilindros o anillos, estando adaptadas sus dimensiones a los tubos empleados, y por lo general tienen unas longitudes o respectivamente anchuras de 3 a 10 mm o respectivamente unos diámetros de 3 a 6 mm.

El mejoramiento más llamativo en el caso del modo de proceder conforme al invento fue el aumento manifiesto de la selectividad para el etileno y el rendimiento de espacio-tiempo (STY) que aumentó manifiestamente de un modo paralelo a esto. También mejoró llamativamente la selectividad para el oxígeno. Además, los valores presentados en las tablas muestran que se podía usar una cantidad más pequeña en casi un 10 % de la circulación del material condensado. Por consiguiente, además de los aumentos de la selectividad y del STY se puede conseguir también un ahorro de corriente eléctrica en las bombas para circulación del material condensado.

Ejemplo:

Se comparó la evolución térmica de la reacción en dos reactores tubulares, equipados con unos tubos que tenían un diámetro de 33 mm (el de comparación) o respectivamente con unos tubos que tenían un diámetro de 27 mm (el conforme al invento).

A) Un reactor con cuatro tubos (con una longitud de 6,30 m y un diámetro interno de 33 mm; $E/V = 120 \text{ m}^{-1}$); medio de refrigeración una mezcla de agua y vapor con un caudal de circulación del material condensado de 1.300 kg/h; evacuación externa del calor a través de un tambor de vapor. En un tubo equipado con una cadena de medición de la temperatura, cada 20 cm está dispuesto un sitio de medición.

B) Un reactor con 7 tubos (con una longitud de 6,30 m y un diámetro interno de 27 mm; $E/V = 148 \text{ m}^{-1}$), medio de refrigeración una mezcla de agua y vapor de agua con un caudal de circulación del material condensado de 1.240 kg/h; evacuación externa del calor a través de un tambor de vapor. En dos tubos equipados con una cadena de medición de la temperatura, cada 20 cm está dispuesto un sitio de medición.

Ambos reactores fueron rellenos con un catalizador para la preparación de VAM KL 7900 SH de KataLeuna / Alemania ((Pd 1,5 % en peso; Au 1 % en peso). Puesto que los resultados, en el caso de la utilización del rendimiento de espacio-tiempo ($\text{STY} = \text{g de VAM} / \text{l de catalizador} \times \text{hora}$), se refieren a un catalizador con un volumen de 1 litro, la mayor cantidad de catalizador en el reactor con 7 tubos no desempeña ningún cometido.

En una instalación piloto (a escala experimental) para la preparación de VAM con los dos reactores A y B se ensayó un catalizador idéntico en idénticas condiciones de reacción.

Las condiciones de reacción, el rendimiento de espacio-tiempo y la selectividad se representan en la Tabla 1 (después de 300 h), en la Tabla 2 (después de 400 h), en la Tabla 3 (después de 1.000 h) y en la Tabla 4 (después de 1.500 h). La evolución de las temperaturas en los reactores se representa en la Figura 1 (después de 300 h), en la Figura 2 (después de 400 h), en la Figura 3 (después de 1.000 h) y en la Figura 4 (después de 1.500 h).

Ya después de 300 horas, en el caso del modo de proceder conforme al invento se mostró una evolución significativamente mejorada de las temperaturas. La diferencia de temperaturas entre el reactor de comparación y el reactor equipado conforme al invento fue hasta de más que 10°C , la cual, después de un período de tiempo de funcionamiento de 400 h, se hizo todavía más manifiesta. De esta manera, se pudo obtener un aumento de la selectividad de más que un 1 % en el tiempo inicial (desde 300 hasta 400 h). Las ventajas se hicieron más manifiestas con una duración creciente del ensayo, a pesar de una cantidad aumentada otra vez de la circulación del material condensado en el caso del reactor con tubos grandes, pero con una circulación invariable en el caso de los tubos de 27 mm, es decir con una refrigeración más pequeña en el caso del reactor con tubos de 27 mm, en el caso del citado en último lugar mejoró la selectividad para el etileno en un 2 %.

Tabla 1: (Condiciones y rendimiento después de 300 horas)

Diámetro de los tubos	33 mm	27 mm
Presión del gas en circuito (p_e)	8,5	8,5
AcOH (%)	12,0	11,5
C ₂ H ₄ (%)	65	65
Temperatura (°C)	150	150
O ₂ (%)	6,8	6,8
Circulación del material condensado (kg/h)	1.340	1.240
GHSV (l/h)	3.740	3.720
(GHSV = acrónimo del inglés "Gas Hourly Space Velocity", velocidad espacial horaria del gas)		
STY (kg de VAM / l de cat. x h)	850	850
Selectividad para el C ₂ H ₄	92,1	93,3
Selectividad para el O ₂	65 - 70	75 - 80

5

Figura 1: Evolución de las temperaturas de ambos reactores después de 300 h (línea superior = tubo con un diámetro de 33 mm)

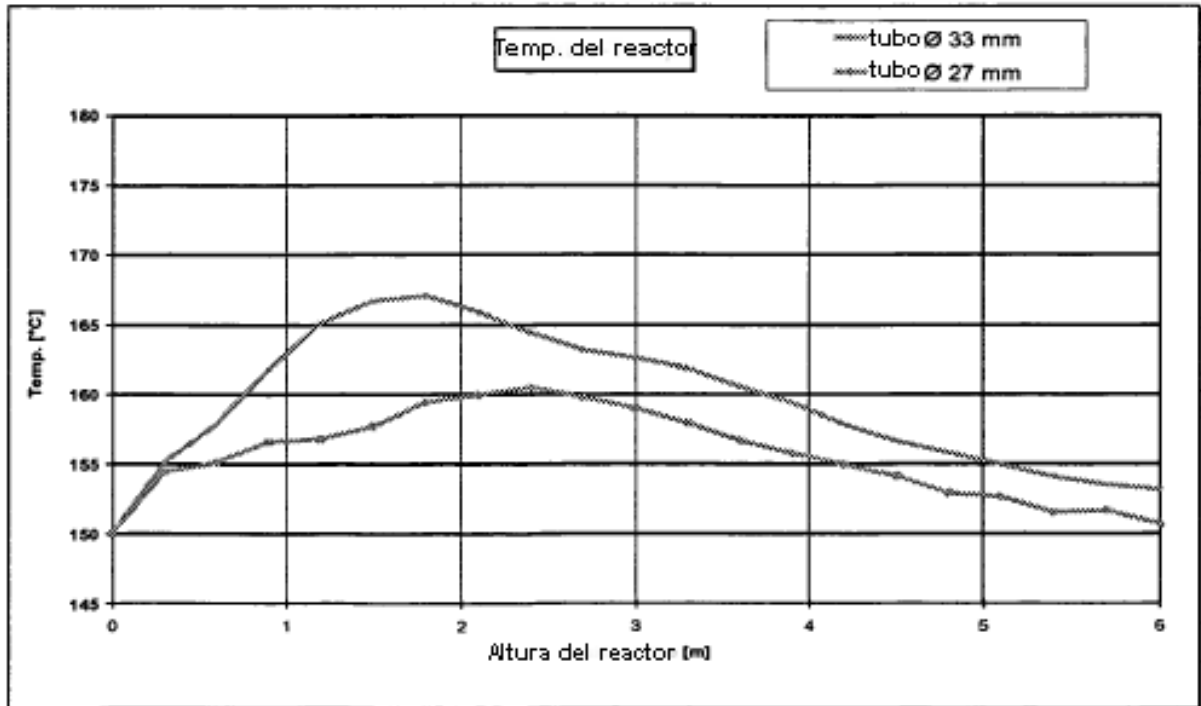


Tabla 2: (Condiciones y rendimiento después de 400 horas)

Diámetro de los tubos	33 mm	27 mm
Presión del gas en circuito (p_e)	8,5	8,5
AcOH (%)	12,3	11,5
C ₂ H ₄ (%)	65	65
Temperatura (°C)	150	150
O ₂ (%)	8,6	8,8
Circulación del material condensado (kg/h)	1.340	1.240
GHSV (l/h)	3.750	3.750
STY (kg de VAM / l de cat. x h)	900	935
Selectividad para el C ₂ H ₄	91,0	92,3
Selectividad para el O ₂	65 - 70	75 - 80

5

Figura 2: Evolución de las temperaturas de ambos reactores después de 400 h
(línea superior = tubo con un diámetro de 33 mm)

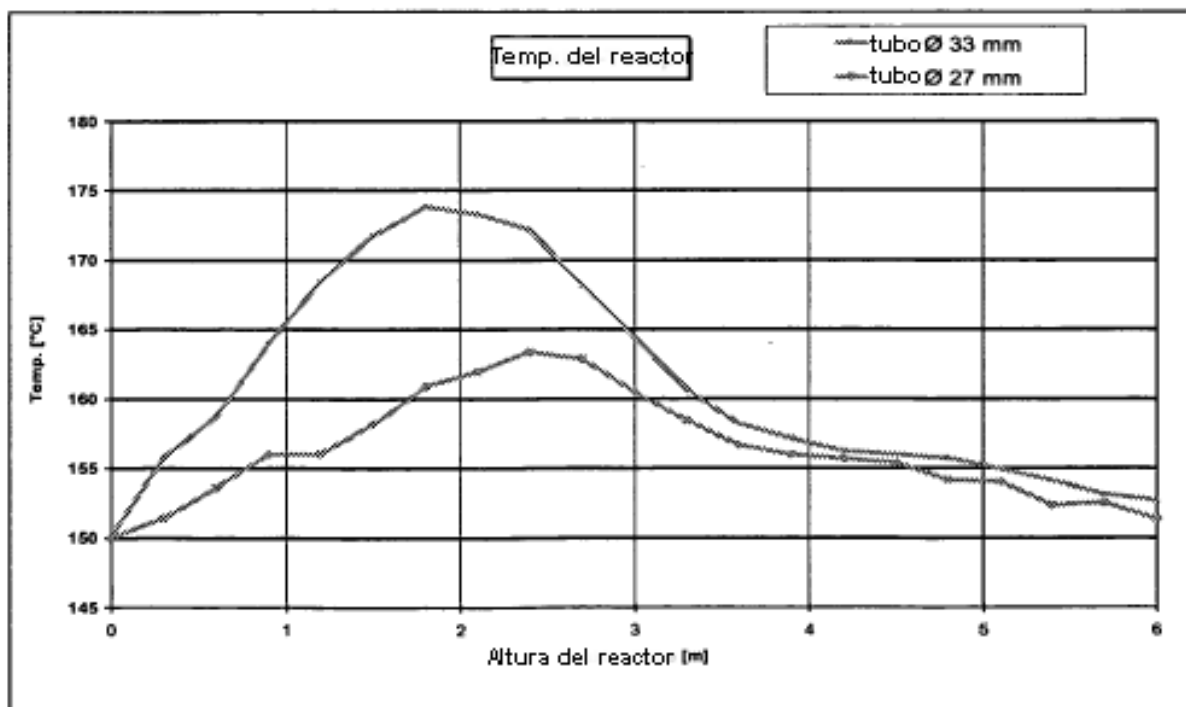


Tabla 3: (Condiciones y rendimiento después de 1.000 horas)

Diámetro de los tubos	33 mm	27 mm
C ₂ H ₄ (%)	61,3	63,1
Temperatura (°C)	150	155
Circulación del material condensado (kg/h)	1.530	1.230
GHSV (l/h)	3.660	3.820
STY (kg de VAM / l de cat. x h)	920	980
Selectividad para el C ₂ H ₄	90,9	93,3
Selectividad para el O ₂	55 - 60	65 - 70

5

Figura 3: (Condiciones y rendimiento después de 1.000 horas)
(línea superior = tubo con un diámetro de 33 mm)

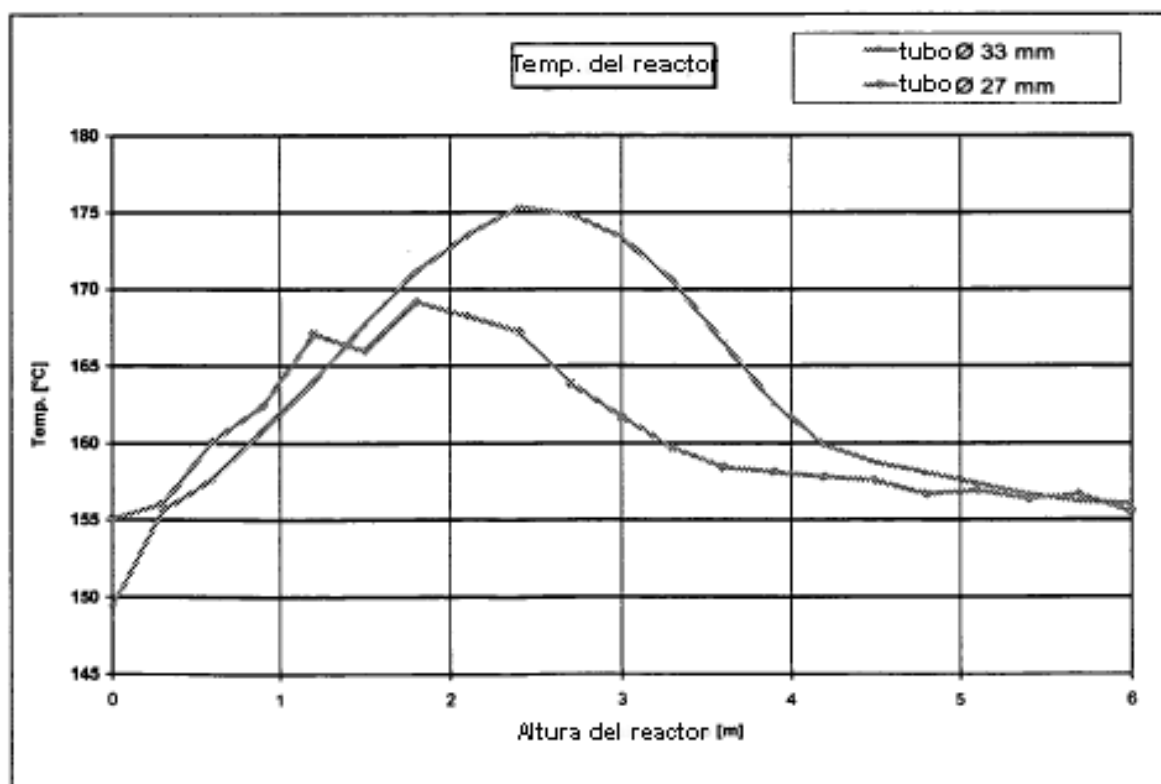
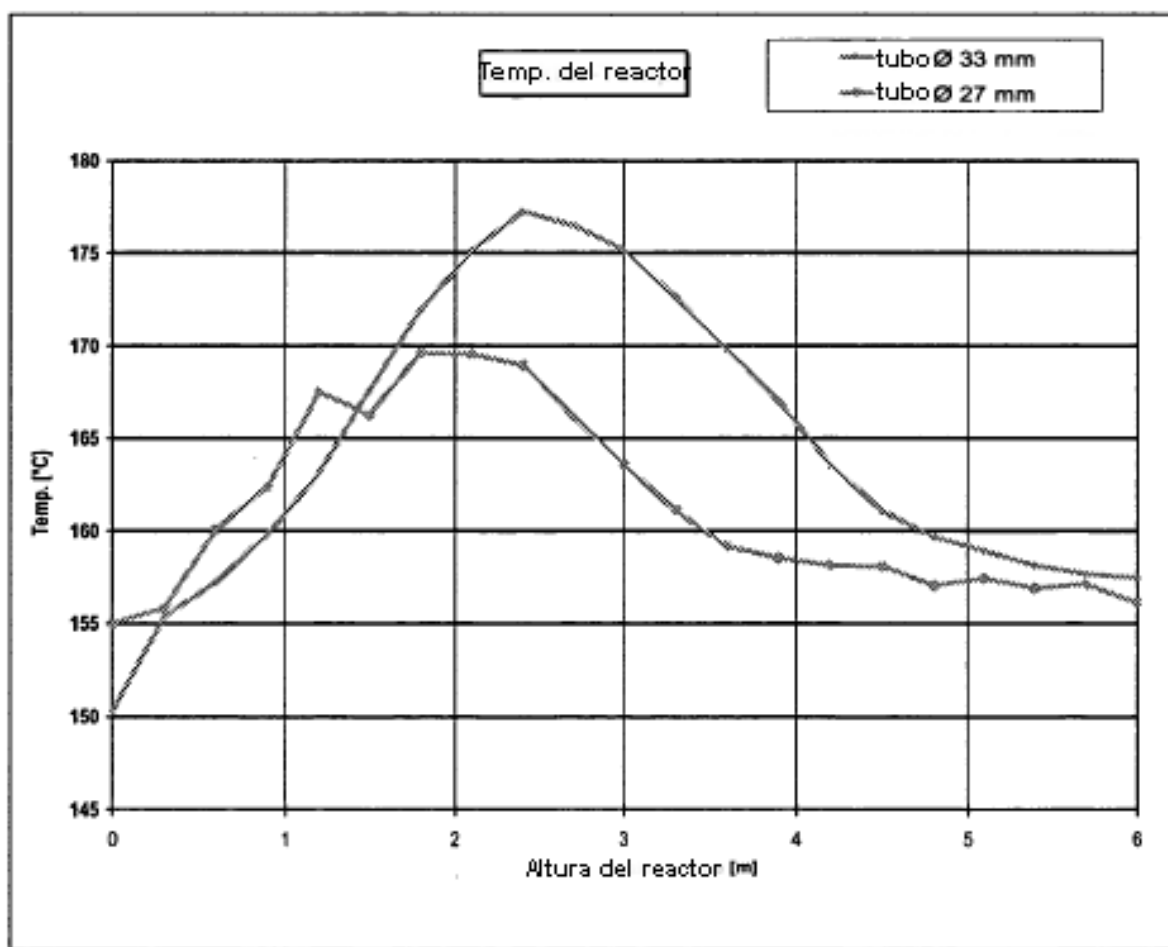


Tabla 4: (Condiciones y rendimiento después de 1.500 horas)

Diámetro de los tubos	33 mm	27 mm
C ₂ H ₄ (%)	61,0	62,0
Temperatura (°C)	150	155
Circulación del material condensado (kg/h)	1.750	1.260
GHSV (l/h)	3.600	3.800
STY (kg de VAM / l de cat. x h)	930	980
Selectividad para el C ₂ H ₄	91,4	93,4
Selectividad para el O ₂	60 - 65	70 - 75

5

Figura 4: (Condiciones y rendimiento después de 1.500 horas)
(línea superior = tubo con un diámetro de 33 mm)



REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de acetato de vinilo (VAM) mediante reacción de etileno con ácido acético y oxígeno en un reactor con haz de tubos en un proceso continuo en fase gaseosa, catalizado heterogéneamente, caracterizado porque para la catálisis se emplea un catalizador de alto rendimiento con un rendimiento de espacio-tiempo de más que 700 g de VAM / l de catalizador x hora, y porque el reactor con haz de tubos comprende unos tubos con una relación del área de la superficie interna de la envoltura al volumen de $\geq 130 \text{ m}^{-1}$.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la relación del área de la superficie interna de la envoltura al volumen es de 130 a 160 m^{-1} .
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el reactor con haz de tubos comprende unos tubos con una longitud de 4 metros a 7 metros.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque los espacios intermedios en el reactor con haz de tubos son atravesados, para realizar la refrigeración, por una mezcla de agua y vapor de agua como medio de intercambio de calor.