

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 434 341**

51 Int. Cl.:

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: **22.04.2010** **E 10714315 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013** **EP 2424831**

54 Título: **Método para la producción de acetato de vinilo**

30 Prioridad:

27.04.2009 DE 102009002666

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

16.12.2013

73 Titular/es:

**WACKER CHEMIE AG (100.0%)
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE**

72 Inventor/es:

**DAFINGER, WILLIBALD;
HOLL, PETER y
WAGNER, JOHANN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 434 341 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

Método para la producción de acetato de vinilo

- 5 El invento se refiere a un procedimiento para la producción de acetato de vinilo en un proceso continuo en fase gaseosa, catalizado heterogéneamente, mediante una conversión química de etileno con ácido acético y oxígeno en un reactor, siendo optimizado energéticamente el tratamiento de la corriente de productos, que se ha obtenido en este caso.
- 10 El acetato de vinilo se produce en unos procedimientos continuos mediando devolución de la corriente purificada de productos (sistema del gas en circuito). En este caso, el etileno reacciona, en un proceso en fase gaseosa catalizado heterogéneamente, con ácido acético y oxígeno, en presencia de unos catalizadores de lecho fijo, que contienen por lo general ciertas 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 son convertidos químicamente en acetato de vinilo en una reacción exotérmica por lo general a una presión de 1 a 30 bares y a una temperatura de 130 °C hasta 200 °C en un reactor tubular de lecho fijo (o también en un reactor de capa fluidizada):

$$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}.$$
- 20 En la reacción secundaria se oxida el etileno para dar CO₂:

$$\text{C}_2\text{H}_4 + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$$
- 25 En el caso de la producción de acetato de vinilo se conduce en circuito una mezcla gaseosa, que se compone predominantemente de etileno, dióxido de carbono, etano, nitrógeno y oxígeno. La corriente gaseosa se mezcla, delante del reactor tubular de lecho fijo, con los reaccionantes ácido acético, etileno y oxígeno, y se lleva a la temperatura de reacción con unos intercambiadores de calor que se hacen funcionar con un vapor de calefacción. El enriquecimiento con ácido acético del gas en circuito se efectúa delante del reactor tubular de lecho fijo, usualmente por medio de un saturador de ácido acético (= evaporador de ácido acético), que se hace funcionar con un vapor de calefacción.
- 30 La corriente gaseosa de productos, que sale del reactor, contiene en lo esencial acetato de vinilo, etileno, ácido acético, agua, oxígeno, CO₂ así como las sustancias inertes nitrógeno, argón, metano y etano. Después de la reacción, el producto de reacción acetato de vinilo, el ácido acético no convertido químicamente, el agua y otras porciones condensables se separan por condensación desde el gas en circuito, y se aportan al tratamiento. El acetato de vinilo no separado por condensación se lava en un lavador, que se hace funcionar con ácido acético. Los
- 35 productos separados por condensación, acetato de vinilo y agua, así como el ácido acético no convertido químicamente, se separan entre sí en diferentes procesos de destilación, que se hacen funcionar usualmente con un vapor de calefacción, y el gas en circuito remanente, que contiene etileno, se devuelve, después de una compresión.
- 40 Una corriente parcial del gas en circuito, antes de su devolución al reactor, es derivada por el lado de presión del compresor del gas en circuito, para la eliminación del CO₂, es aportada al lavado de CO₂ (con absorción/desorción de CO₂), y después de la eliminación del CO₂, es devuelta al compresor otra vez por el lado de aspiración. Antes de la eliminación del CO₂, esta corriente parcial es liberada de acetato de vinilo usualmente en una columna (= lavador con agua) mediante la adición de ácido acético y agua. El producto del sumidero de esta columna, que contiene agua, ácido acético y VAM, se separa en la columna azeotrópica, que es calentada con un vapor de proceso.
- 45 En el caso de las etapas del proceso para el lavado de CO₂ es problemática la necesidad de devolver la corriente parcial por el lado de aspiración, debido a las pérdidas de presión que aparecen al realizar el lavado, con la desventaja de que toda la corriente parcial tiene que ser comprimida una vez más (con una carga adicional para el compresor). La devolución por el lado de aspiración da lugar, además de esto, a que, después de la compresión, la
- 50 corriente parcial que ya ha sido purificada, sea aportada otra vez a la corriente no purificada del gas en circuito, y sea aportada parcialmente otra vez al lavado de CO₂.
- Otra desventaja de las etapas de proceso practicadas hasta ahora para el lavado de CO₂ es el gasto en energía para la separación del acetato de vinilo en bruto, que resulta después del lavado en el lavador del gas en circuito, en
- 55 una columna azeotrópica.
- Ante estos antecedentes, subsistía la misión de optimizar energéticamente el tratamiento de la corriente parcial derivada para el lavado de CO₂.
- 60 A partir del documento de solicitud de patente alemana DE 10 2006 038 689 A1 es conocido el hecho de emplear el contenido de calor de la corriente de CO₂ saturada con vapor de agua, que se ha obtenido en el caso del lavado de CO₂ a partir del desorbedor de dióxido de carbono, para el calentamiento del sumidero de la columna de acetato de vinilo puro. En este caso es desventajosa la mala transferencia de calor en el caso del empleo de un medio gaseoso de transferencia de calor. Además, el contenido de calor de esta corriente de CO₂ es muy pequeño, debido a la
- 65 proporción relativamente baja de vapor de agua.

Es objeto del invento un procedimiento para la producción de acetato de vinilo en un proceso continuo en fase gaseosa, catalizado heterogéneamente, mediante una conversión química de etileno con ácido acético y oxígeno en un reactor, y

a) una separación de la corriente gaseosa de productos, que contiene en lo esencial etileno, acetato de vinilo, ácido acético, agua, dióxido de carbono y otros gases inertes, y

b) una devolución al reactor de una corriente del gas en circuito que contiene etileno y CO₂, realizándose que

c) la corriente del gas en circuito es comprimida en un compresor de gas en circuito antes de su devolución al reactor, y

d) una corriente parcial del gas en circuito es derivada por el lado de aspiración o por el lado de presión del compresor del gas en circuito, y es aportada a un lavado de CO₂, y

e) antes del lavado de CO₂, es lavada en un lavador con agua,

caracterizado por que

f) la corriente parcial, después del lavado de CO₂, es aportada al gas en circuito, a través de un compresor de chorro, en común con etileno como medio de propulsión, por el lado de presión del compresor del gas en circuito y corriente abajo de la retirada de la corriente parcial, para el lavado de CO₂.

En el caso de la producción continua de acetato de vinilo, se trabaja de manera preferida en unos reactores tubulares, que están cargados con un catalizador de lecho fijo. Estos catalizadores son por lo general unos catalizadores con soporte, dopados con (sales de) metales nobles y con unos promotores, por ejemplo unas bolas de bentonita dopada con paladio y con oro y unas sales de potasio. El reactor es alimentado con etileno, oxígeno y ácido acético, y la reacción se lleva a cabo a una presión de preferiblemente 8 a 12 bares absolutos y a una temperatura de preferiblemente 130 °C a 200 °C.

La temperatura de reacción en el reactor tubular de lecho fijo, preferiblemente de 130 °C a 200 °C, es ajustada por medio de una refrigeración con agua en ebullición, a una presión de 1 a 30 bares absolutos. En este caso, el vapor de agua, el denominado vapor propio, es formado con una temperatura de 120 °C a 185 °C a una presión de 1 a 10 bares absolutos, de manera preferida de 2,5 a 5 bares absolutos. La corriente gaseosa de productos, que sale del reactor, contiene en lo esencial acetato de vinilo, etileno, ácido acético, agua, oxígeno, CO₂ así como las sustancias inertes nitrógeno, argón, metano y etano.

Por lo general, la mezcla gaseosa que abandona el reactor tubular de lecho fijo es conducida a una columna de deshidratación previa, y la fase líquida resultante en el sumidero de la columna, que se compone predominantemente de acetato de vinilo, ácido acético, acetato de etilo y agua, es aportada al recipiente colector de acetato de vinilo en bruto. En la columna azeotrópica conectada detrás ella es separada en acetato de vinilo monomérico (VAM) y agua como producto de la cabeza, y ácido acético como producto del sumidero. El ácido acético es conducido al saturador de ácido acético y devuelto de esta manera al proceso. El VAM retirado como producto de la cabeza es conducido a través de la columna de deshidratación a la columna de acetato de vinilo puro, y allí es separado en VAM y ácido acético.

La mezcla gaseosa de productos, retirada por la cabeza de la columna de deshidratación previa, que se compone en lo esencial de etileno y CO₂, es liberada de todas las porciones condensables en el lavador del gas en circuito. La corriente del gas en circuito, retirada por la cabeza del lavador del gas en circuito, es comprimida en el compresor del gas en circuito, para la compensación de las considerables pérdidas de presión, que aparecen en el circuito de reacción, y es devuelta otra vez al reactor como un gas en circuito. El nivel de presiones del gas en circuito es preferiblemente de 8 a 12 bares absolutos. Después de la separación de las porciones condensables, acetato de vinilo, ácido acético y agua, en el lavador del gas en circuito, el gas en circuito contiene preferiblemente de 12 a 18 % en volumen de CO₂.

Una corriente parcial del gas en circuito es desviada por el lado de aspiración o por el lado de presión, de manera preferida por el lado de presión, del compresor de gas en circuito, y aportada al lavado de CO₂ para la eliminación del CO₂, y después de la eliminación del CO₂, pasa de nuevo por el lado de presión de retorno al compresor. La corriente parcial, retirada en el compresor del gas en circuito, constituye aproximadamente un 8 hasta 12 % en volumen de todo el gas en circuito. Después de la derivación y antes del lavado de CO₂, la corriente parcial retirada es lavada en una columna (= lavador con agua) mediando aportación de agua y ácido acético. El producto líquido del sumidero puede ser recogido en el recipiente para acetato de vinilo en bruto y ser separado en la columna azeotrópica conectada detrás de éste. El producto gaseoso de la cabeza del lavador con agua, en lo esencial etileno y CO₂, es aportado al lavado de CO₂.

La corriente parcial del gas en circuito (el producto de la cabeza del lavador con agua) se aporta seguidamente a una absorción/desorción de CO₂, que se hace funcionar de manera preferida con una solución acuosa de carbonato de potasio. Después del lavado de CO₂, la corriente parcial de gas en circuito contiene preferiblemente todavía de 2 a 6 % en volumen de CO₂. La pérdida de presión, después de un lavado del gas en circuito y de una absorción/desorción de CO₂, es por lo general de 2 a 4 bares.

Después del lavado de CO₂, la corriente parcial de gas en circuito es devuelta a la corriente del gas en circuito, por el lado de presión del compresor del gas en circuito, y corriente abajo del sitio de retirada de la corriente parcial,

para el lavado de CO₂. Para la compensación de la pérdida de presión, la corriente parcial del gas en circuito es llevada por medio del etileno, que resulta en la refinería con una presión de 20 a 25 bares absolutos, a un nivel de presiones de preferiblemente 0,5 a 2 bares por encima de la presión del gas en circuito, y es aportada a la corriente del gas en circuito. De manera preferida, la corriente parcial del gas en circuito es aportada con la cantidad requerida de etileno a través de un compresor de chorro (con eyectores e inyectores), de manera preferida a una tobera de aspiración. En una forma preferida de realización se puede proceder también de tal manera que toda la alimentación de etileno, que se aporta al gas en circuito delante del reactor, sea aportada a través del compresor de chorro.

Adicionalmente a este modo de proceder de la devolución de la corriente parcial del gas en circuito, se puede proceder también de tal manera que el funcionamiento del lavador con agua sea reorganizado conforme al invento antes de la absorción/desorción de CO₂. El lavador con agua se hace funcionar de manera preferida a una presión de 8 a 12 bares absolutos, y a una temperatura de preferiblemente 18 a 30 °C. La corriente parcial del gas en circuito es liberada del VAM en el lavador con agua por medio de ácido acético, y es liberada del ácido acético conjuntamente arrastrado por medio de agua. Por la cabeza se retira la porción gaseosa restante de la corriente parcial del gas en circuito y se aporta al lavado de CO₂.

En el caso de la modificación conforme al invento, la fase líquida resultante en el sumidero del lavador con agua, que se compone predominantemente de acetato de vinilo, ácido acético, acetato de etilo y agua, ya no es aportada al recipiente colector de acetato de vinilo en bruto ni separada en la columna azeotrópica, sino que es añadida directamente a la columna de deshidratación previa. De manera preferida, el producto del sumidero se calienta en este caso mediante un intercambio de calor con la corriente gaseosa de productos, que sale del reactor. En la columna de deshidratación previa se obtiene entonces, sin el empleo de vapor externo, un azeótropo de VAM y agua, y a continuación se separa en un separador de fases. El ahorro de vapor, que se puede conseguir con esta medida técnica, para la eliminación del agua aportada al lavador con agua, se sitúa en una relación ponderal de vapor/agua de aproximadamente 2 : 1. Mediante esta medida técnica, en una instalación a gran escala técnica, en el caso de un caudal de agua de 300 a 500 kg de agua/hora, se consigue un ahorro de vapor de aproximadamente 1 t/h en la columna azeotrópica.

La Figura 1 muestra una representación simplificada del proceso:

Un gas en circuito, que contenía etileno, fue alimentado con ácido acético en el saturador 1 de ácido acético, después de esto se le añadió oxígeno, y fue aportado al reactor tubular 3 a través de una conducción 2 calentada con vapor. La mezcla del gas en circuito, que abandonaba el reactor, que contenía en lo esencial etileno, acetato de vinilo, ácido acético, dióxido de carbono, oxígeno así como unos componentes inertes, fue aportada a través de la conducción 4 a la columna de deshidratación previa 5. En la columna de deshidratación previa 5 la mezcla fue separada, siendo aportado el producto del sumidero con, en lo esencial, VAM, ácido acético y agua, a través de la conducción 8 al recipiente 17 para acetato de vinilo en bruto, y siendo separado, después de una transferencia a través de la conducción 18 a la columna azeotrópica 19, en una fracción de VAM y una fracción de ácido acético, las cuales se trataron ulteriormente en cada caso en unas etapas de proceso no representadas aquí.

El producto de la cabeza de la columna de deshidratación previa 5 fue retirado y, en el lavador 6 del gas en circuito conectado detrás de él, liberado del VAM gaseoso mediante un lavado con ácido acético. La mezcla gaseosa (= el gas en circuito) se componía, después del lavado del gas en circuito, en lo esencial de etileno con una proporción de CO₂ que constituía aproximadamente un 12 % en volumen, y fue comprimida con el compresor 7 del gas en circuito a una presión aproximadamente 3 bares más alta. La mayor parte del gas en circuito fue devuelta al saturador 1 de ácido acético a través de la conducción 14.

Una proporción de aproximadamente 12 % en volumen del gas en circuito fue derivada por el lado de presión del compresor 7 y transferida a través de una conducción 8 al lavador con agua 9, y allí, para la eliminación del acetato de vinilo restante, fue tratada con ácido acético y a continuación con agua. El producto del sumidero, que se componía de ácido acético, agua y acetato de vinilo, fue introducido directamente a través de la conducción 15 en la columna de deshidratación previa 5. (La conducción 16 dibujada de trazos discontinuos, muestra una forma de realización usual en el estado de la técnica, en cuyo caso el producto del sumidero del lavador con agua 9 es transferido al recipiente 17 para acetato de vinilo en bruto y a continuación es separado en la columna azeotrópica 19).

El producto de la cabeza del lavador con agua 9 fue transferido a través de la conducción 10 al lavador de CO₂ 11, que disponía, de un modo habitual, de una unidad de absorción llenada con carbonato de potasio y de un desorbedor. Después del lavado de CO₂, la corriente parcial del gas en circuito tenía un contenido de CO₂ de 2 % en volumen y una presión de 9 a 11 bares absolutos. Antes de la devolución a través de la conducción 12 a la conducción 14 para el gas en circuito, se introdujo por aspiración a través de un aspirador de chorro 13 toda la alimentación de etileno con una presión de 20 a 25 bares absolutos.

El ahorro de energía en el compresor 7 del gas en circuito fue de aproximadamente 1.000 MWh por año.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de acetato de vinilo en un proceso continuo en fase gaseosa, catalizado heterogéneamente, mediante una conversión química de etileno con ácido acético y oxígeno en un reactor, y
- 5 a) una separación de la corriente gaseosa de productos, que contiene en lo esencial etileno, acetato de vinilo, ácido acético, agua, dióxido de carbono y otros gases inertes, en diferentes procesos de destilación que contienen una columna de deshidratación previa, un lavador del gas en circuito y una columna azeotrópica, y
- 10 b) una devolución al reactor de una corriente del gas en circuito que contiene etileno y CO₂, realizándose que
- c) la corriente del gas en circuito es comprimida en un compresor del gas en circuito antes de su devolución al reactor, y
- d) una corriente parcial del gas en circuito es derivada por el lado de aspiración o por el lado de presión del compresor del gas en circuito, y es aportada a un lavado de CO₂, y
- e) antes del lavado de CO₂ es lavada en un lavador con agua,
- caracterizado por que**
- 15 f) la corriente parcial, después del lavado de CO₂, es aportada al gas en circuito a través de un compresor de chorro, en común con etileno como medio de propulsión, por el lado de presión del compresor de gas en circuito y corriente abajo de la retirada de la corriente parcial, para el lavado de CO₂.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que**
- 20 g) el producto del sumidero procedente del lavador con agua es aportado directamente a la columna de deshidratación previa.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que**
- 25 toda la alimentación de etileno, que se aporta antes del reactor a la corriente del gas en circuito, es aportada a través de un compresor de chorro.
4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizado por que** el producto del sumidero procedente del lavador con agua es calentado mediante un intercambio de calor con el gas en circuito y aportado a la columna de deshidratación previa
- 30

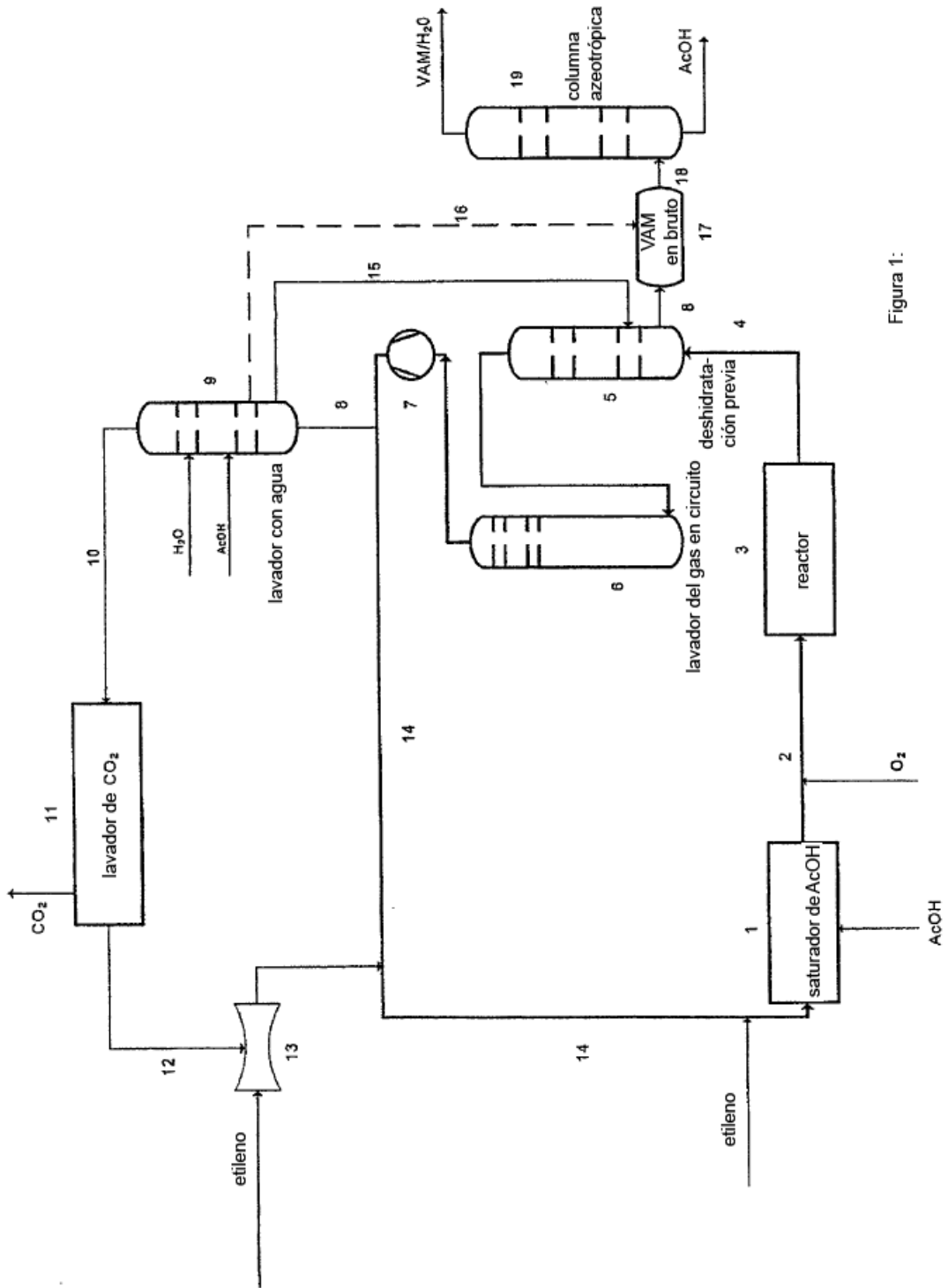


Figura 1: