

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 451 395**

51 Int. Cl.:

**C07C 69/15** (2006.01)

**C07C 67/055** (2006.01)

**C07C 67/54** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.01.2011 E 11700649 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2013 EP 2526082**

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

30 Prioridad:

**21.01.2010 DE 102010001097**

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

**26.03.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GUENALTAY, MEHMET;  
DAFINGER, WILLIBALD y  
HOLL, PETER**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 451 395 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 acetato de vinilo

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de acetato de vinilo en un proceso en fase gaseosa continuo, catalizado de forma heterogénea, mediante reacción de etileno con ácido acético y oxígeno, configurándose de manera más eficaz el tratamiento de la corriente de producto obtenida en este caso.

10 La preparación de acetato de vinilo mediante reacción de etileno con ácido acético y oxígeno o gases con contenido en oxígeno en un catalizador de lecho fijo en fase gaseosa es conocida desde hace tiempo. Los precursores se hacen reaccionar en una reacción exotérmica, por lo general a una presión de 1 a 30 bar y una temperatura de 130°C a 200°C, en un reactor de tubos de lecho fijo o reactor de lecho fluidizado de manera correspondiente a la siguiente fórmula bruta para formar acetato de vinilo:

15 
$$C_2H_4 + CH_3COOH + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CH_3COOCH=CH_2 + H_2O.$$

20 La corriente de gas producto que sale del reactor contiene, junto a acetato de vinilo, precursores que esencialmente no han reaccionado, agua, así como componentes inertes y productos secundarios tales como dióxido de carbono, acetaldehído, acetato de metilo y acetato de etilo. Los componentes inertes son esencialmente nitrógeno, argón, metano y etano y se incorporan en el proceso como impurificaciones de los precursores.

25 Para el aislamiento de acetato de vinilo puro a partir de la corriente de gas producto se han propuesto una pluralidad de variantes de procedimiento. En los documentos DE-A 1282014 y DE-A 1668063 se aconseja incorporar la corriente de gas producto en una primera columna de destilación, de la cual, a través de la parte superior, se separan por destilación agua y componentes fácilmente volátiles, y el fondo de la columna se transfiere a una segunda columna de destilación de la cual se separa por destilación, a través de la parte superior, acetato de vinilo puro. Para la separación de acetato de metilo y acetato de etilo a partir de mezclas con acetato de vinilo, el documento DE-A 1618240 aconseja procedimientos de extracción hechos funcionar con agua. Los documentos US 3692636, US 4934519 y US 6228226 describen destilaciones azeotrópicas de mezclas con contenido en acetato de vinilo, agua, acetato de etilo y ácido acético.

30

35 En el procedimiento del documento DE-A 1768412 se separan por condensación de la corriente de gas producto, componentes condensables tales como acetato de vinilo, ácido acético y agua y se incorporan en forma de condensado en una primera columna de destilación (columna de azeótropos), a partir de la cual se separa por destilación, de la parte superior, acetato de vinilo y agua y, a continuación, se somete a una separación de fases. La fase con contenido en acetato de vinilo se introduce en una segunda columna de destilación (columna de deshidratación), cuyo fondo de la columna se transfiere a una tercera columna de destilación (columna de acetato de vinilo puro), a partir de la cual se obtiene, de la parte superior, acetato de vinilo puro. Adicionalmente a las etapas de procedimiento antes mencionadas, en los procedimientos de los documentos DE-A 2945913 y DE-A 2943985 la fase gaseosa que permanece durante la condensación de la corriente de gas producto se lava con ácido acético (lavador de gas en circuito cerrado); la disolución de lavado obtenida en este caso se incorpora en la columna de azeótropos.

40

45 Para la separación con ahorro de energía de agua, el documento DE-A 2610624, aconseja introducir la corriente de gas producto en una columna de deshidratación previa, de la cual se separan por destilación, por la parte superior, agua y acetato de vinilo que son separados después de la condensación y la separación de fases. La fase con contenido en acetato de vinilo, así obtenida, se devuelve a la columna de deshidratación previa o se añade, junto con el fondo de la columna de deshidratación previa, a una columna de deshidratación, cuyo fondo de la columna es sometido a etapas de purificación por destilación adicionales para la obtención de acetato de vinilo puro. En los procedimientos de los documentos EP-A 1760065, DE-A 102006038689, DE 3934614, DE 3422575 y US 4818347, la columna de deshidratación previa descrita anteriormente se combina con un lavador de gas en circuito cerrado, hecho funcionar con ácido acético, una columna de azeótropos y una columna de deshidratación, así como una columna de acetato de vinilo puro, a partir de la cual, a través de la parte superior, se obtiene el acetato de vinilo puro.

50

55 Ante estos antecedentes, continuaba existiendo la misión de configurar de manera más eficaz los procedimientos para el aislamiento de acetato de vinilo a partir de la corriente de gas producto, en particular en relación con el empleo de energía o componentes de la instalación.

Este problema se resolvió, sorprendentemente, en esencia debido a que la corriente de gas producto se purificó mediante en cada caso una columna de deshidratación previa, un lavador de gas en circuito cerrado, hecho funcionar con ácido acético, una columna de azeótropos y una columna de deshidratación, obteniéndose el acetato de vinilo puro a partir de la salida lateral de la columna de deshidratación. En contraposición al estado de la técnica hasta ahora conocido, según el procedimiento de acuerdo con la invención no se requiere ventajosamente columna de acetato de vinilo puro adicional alguna a partir de la cual se separe por destilación, habitualmente por la parte superior, el acetato de vinilo puro.

Objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de acetato de vinilo en un proceso en fase gaseosa continuo, catalizado de forma heterogénea, mediante reacción de etileno con ácido acético y oxígeno en un reactor, y separación de la corriente de gas producto que contiene esencialmente etileno, acetato de vinilo, ácido acético, agua, dióxido de carbono y gases inertes, en que

a) la corriente de gas producto se introduce en una primera columna de destilación (columna de deshidratación previa),

b) la mezcla de gases que sale en la parte superior de la primera columna de destilación se enfría hasta  $-20$  a  $+50^{\circ}\text{C}$ , formando el condensado que resulta una fase acuosa y una fase orgánica,

c) se retira la fase acuosa formada en la etapa b),

d) la fase orgánica formada en la etapa b) se añade, en su totalidad o en parte, a un recipiente de almacenamiento o se añade como retorno a la parte superior de la primera columna de destilación en la etapa a),

e) el gas no condensado en la etapa b) se lava en una columna de lavado (lavador de gas en circuito cerrado) hecha funcionar con ácido acético y en el fondo de la columna de lavado se retira una disolución de ácido acético con contenido en acetato de vinilo,

f) la disolución de ácido acético con contenido en acetato de vinilo de la etapa e) se introduce en una segunda columna de destilación (columna de azeótropos),

g) el producto del fondo de la columna de la etapa a) se incorpora asimismo en la segunda columna de destilación f),

h) el vapor de la parte superior de la segunda columna de destilación se enfría, formándose una fase acuosa y una fase orgánica,

i) se retira la fase acuosa formada en la etapa h),

j) eventualmente, una parte de la fase orgánica formada en la etapa h) se devuelve como retorno a la parte superior de la segunda columna de destilación f),

k) la parte restante de la fase orgánica formada en la etapa h) se añade al recipiente colector mencionado en la etapa d),

l) el líquido procedente del recipiente de almacenamiento mencionado en las etapas k) y d) se introduce en una tercera columna de destilación (columna de deshidratación), caracterizado por que

m) a partir de la etapa l) se separa acetato de vinilo como producto de la salida lateral de la tercera columna de destilación.

En la Figura 1 se indica un esquema simplificado para el procedimiento de acuerdo con la invención.

En la preparación continua de acetato de vinilo se trabaja preferiblemente en reactores de tubos que están cargados con un catalizador de lecho fijo. Estos catalizadores son, por lo general, catalizadores de soporte dotados con (sales de) metales nobles y promotores, por ejemplo esferas de bentonita dotadas con paladio y con sales de oro y potasio. El reactor (1) se carga con etileno, oxígeno y ácido acético, y la reacción se lleva a cabo a una presión de preferiblemente 8 a 12 bar abs. (presión del gas del circuito cerrado) y una temperatura de preferiblemente 130 a 200°C.

La corriente de gas producto (7) que sale del reactor (1) contiene esencialmente acetato de vinilo, etileno, ácido acético, agua, oxígeno y productos secundarios tales como dióxido de carbono y acetato de etilo, así como componentes inertes tales como nitrógeno, argón, metano y etano. La corriente de gas producto (7) se introduce, de preferencia directamente, pero eventualmente después de la regulación en temperatura hasta 115 a 130°C, en la primera columna de destilación (columna de deshidratación) (2) (etapa a)). La columna de deshidratación previa (2) se hace funcionar preferiblemente bajo la presión de gas en circuito cerrado. Esto es ventajoso por motivos energéticos, dado que la corriente de gas producto (7) contiene cantidades considerables de etileno que, de este modo, puede ser devuelto al reactor (1) con el menor trabajo posible de descompresión o bien compresión. La temperatura de funcionamiento y el retorno de la columna de deshidratación previa (2) se han de elegir preferiblemente de manera que, en lo posible, toda la porción de acetato de etilo de la corriente de gas de producto (7) se acumule en el fondo de la columna de deshidratación (2). La temperatura de funcionamiento en el fondo de la columna de deshidratación (2) asciende preferiblemente a 100 hasta 120°C.

La fase orgánica (9) formada en la etapa b) contiene habitualmente 90 a 99, en particular 95 a 98% en peso de acetato de vinilo,  $\leq 3\%$  en peso de acetaldehído, 0,5 a 8% en peso, en particular 1 a 2% en peso de agua,  $\leq 250$  ppm de acetato de etilo, así como  $\leq 250$  ppm de acetato de metilo, refiriéndose los datos en % en peso al peso total de la fase orgánica de la etapa b) (9). La fase orgánica procedente de la etapa b) (9) no contiene, por lo tanto, esencialmente, ácido acético alguno, es decir, preferiblemente  $\leq 15$  ppm, de manera particularmente preferida  $\leq 10$  ppm y de la manera más preferida  $\leq 5$  ppm de ácido acético.

El gas (8) no condensado en la etapa b) consiste esencialmente en etileno y  $\text{CO}_2$  y en pequeñas cantidades de acetato de vinilo, se libera de las porciones condensables en el lavador de gas en circuito cerrado (3) hecho funcionar con ácido acético (11), (etapa e)). El funcionamiento de lavadores de gas en circuito cerrado es en sí conocido por el experto en la materia. La corriente de gas en circuito cerrado (12), extraída en la parte superior del lavador de gas en circuito cerrado (3), se devuelve, por lo general en su totalidad o en parte, eventualmente después de la purificación o de etapas de compresión, como gas del circuito al reactor (1). En el sumidero del lavador de gas en circuito (3) se acumula una disolución de ácido acético con contenido en acetato de vinilo, de la cual una corriente se incorpora, en parte o preferiblemente en su totalidad (13), en una segunda columna de destilación (columna de azeótropos) (4) (etapa f)).

En la zona de la parte superior de la columna de azeótropos (4), la presión es habitualmente de 1,1 hasta 1,5 bar abs., y la temperatura de 50 hasta 90°C. La fase orgánica (14) formada en la etapa h), contiene habitualmente 90 a 99, en particular 95 a 98% en peso de acetato de vinilo,  $\leq 3\%$  en peso de acetaldehído, 0,5 a 8% en peso, en particular 1 a 2% en peso de agua,  $\leq 250$  ppm de acetato de etilo, así como  $\leq 250$  ppm de acetato de metilo, refiriéndose los datos en % en peso al peso total de la fase orgánica de la etapa h) (14). La fase orgánica de la etapa h) (14) no contiene, por lo tanto, por lo general esencialmente, ácido acético alguno, es decir, preferiblemente  $\leq 15$  ppm, de manera particularmente preferida  $\leq 10$  ppm y de la manera más preferida  $\leq 5$  ppm de ácido acético.

Habitualmente, a partir de una zona de acumulación por encima del fondo de la columna de azeótropos (4) se retira una corriente lateral (16) con contenido en acetato de etilo y/o metilo. Alternativamente, también acetato de etilo y/o acetato de metilo se pueden retirar del fondo (15) de la columna de azeótropos (4) y se pueden separar por destilación en una columna de destilación separada. El fondo (15) de la columna de azeótropos (4) contiene esencialmente ácido acético y es devuelta, de preferencia en su totalidad o en parte, al lavador de gas en circuito cerrado (3) en la etapa e) en forma de corriente (11) o, eventualmente, después de una purificación ulterior, al reactor (1).

Las fases orgánicas (9) y (14) reunidas en el recipiente de almacenamiento (5), acumuladas en las etapas d) y k) contienen preferiblemente  $\leq 25$  ppm, de manera particularmente preferida  $\leq 10$  ppm y lo más preferiblemente  $\leq 5$  ppm de ácido acético.

En la zona de la parte superior de la columna de deshidratación (6), la presión es habitualmente de 1,1 hasta 2 bar abs., y la temperatura de 50 hasta 90°C, en particular de 70 a 80°C.

Esencial para el procedimiento de acuerdo con la invención es que la retirada del acetato de vinilo purificado tenga lugar en la parte accionada (20) de la columna de deshidratación (6), preferiblemente entre el quinto y vigésimo platos por encima del fondo de la columna de deshidratación (6). En este caso, el acetato de vinilo puede retirarse de la columna de deshidratación (6) en forma de un gas o en forma líquida – dependiendo de en qué plato de la columna de deshidratación tenga lugar la retirada lateral (20). En forma de un gas, el acetato de vinilo es extraído preferiblemente del quinto hasta el decimoquinto platos de la columna de deshidratación (6). Para el caso de que en la destilación esté presente un inhibidor, la retirada lateral de acetato de vinilo (20) de la columna de deshidratación (6) tiene lugar preferiblemente en forma de un gas. Los inhibidores se emplean habitualmente para evitar la polimerización. Inhibidores habituales son, p. ej., quinonas.

El producto obtenido en la etapa m) contiene preferiblemente  $\geq 99\%$  en peso, de manera particularmente preferida  $\geq 99,5\%$  en peso, y de la forma más preferida  $\geq 99,95\%$  en peso de acetato de vinilo, en cada caso referido a la masa total del producto. Además de ello, el producto obtenido en la etapa m) puede contener, como componentes secundarios, por ejemplo  $\leq 100$  ppm de agua,  $\leq 50$  ppm de ácido acético,  $\leq 300$  ppm de acetato de etilo o  $\leq 50$  ppm de aldehídos tal como acetaldehído. El índice Hazen es  $\leq 10$  (determinación conforme a la norma DIN 55945 con un fotómetro espectral). El índice Hazen es un valor característico habitual para el color de sustancias transparentes.

En el transcurso de la destilación en la columna de deshidratación (6) se puede formar en menor medida ácido acético mediante hidrólisis de acetato de vinilo. Mediante la extracción de acetato de vinilo de la salida lateral (20)

de la columna de deshidratación (6) puede garantizarse, sin embargo, que el acetato de vinilo aislado no contenga esencialmente ácido acético alguno. El acetato de vinilo preparado de acuerdo con la invención contiene preferiblemente  $\leq 50$  ppm, de manera particularmente preferida  $\leq 25$  ppm y de la forma más preferida  $\leq 5$  ppm de ácido acético.

5 El acetato de vinilo preparado según el procedimiento de acuerdo con la invención se presenta en la pureza exigida para aplicaciones técnicas, y esto sorprendentemente, aunque no habitual según el estado de la técnica actual, después de la columna de deshidratación pasa a emplearse una columna de acetato de vinilo puro adicional, a partir de la cual se separa por destilación, por la parte superior, acetato de vinilo del estado conocido de la técnica.

10 Por ello, según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden ahorrarse, en comparación con el estado conocido de la técnica, la instalación de destilación para la columna de acetato de vinilo puro y los trabajos ligados con ello para su mantenimiento y funcionamiento tal como energía y vapor de agua. Esto conduce a una reducción considerable de los costes de inversión y de funcionamiento.

15 El siguiente ejemplo sirve para explicar adicionalmente la invención, sin limitar a ésta de modo alguno:

En una instalación conforme a la Figura 1 se reunió de manera correspondiente al modo de proceder y a las condiciones arriba descritos, en el recipiente de almacenamiento (5) una fase orgánica con la siguiente composición: 96 partes en peso de acetato de vinilo, 2,4 partes en peso de acetaldehído, 1,6 partes en peso de agua y en cada caso 250 a 300 ppm de acetato de etilo y acetato de metilo. Esta fase orgánica (17) se introdujo en la columna de deshidratación (6). Los componentes fácilmente volátiles y el agua se separaron en la parte de refuerzo (18) o bien (19). Por encima del fondo de la columna, pero por debajo de (18) y (19), se retiró una corriente lateral (20). La corriente lateral (20) consistía en 99,998% en peso de acetato de vinilo y contenía trazas de acetato de etilo (200 ppm), acetato de metilo (150 ppm) y ácido acético (30 ppm).

25 La corriente másica total de la salida del fondo (21) ascendió a 0,5% de la corriente másica de aportación (17); el producto de salida del fondo se devolvió a la destilación azeotrópica.

## REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la preparación de acetato de vinilo en un proceso en fase gaseosa continuo, catalizado de forma heterogénea, mediante reacción de etileno con ácido acético y oxígeno en un reactor, y separación de la corriente de gas producto que contiene esencialmente etileno, acetato de vinilo, ácido acético, agua, dióxido de carbono y gases inertes, en que
- 10 a) la corriente de gas producto se introduce en una primera columna de destilación (columna de deshidratación previa),  
 b) la mezcla de gases que sale en la parte superior de la primera columna de destilación se enfría hasta -20 a +50°C, formando el condensado que resulta una fase acuosa y una fase orgánica,  
 c) se retira la fase acuosa formada en la etapa b),  
 d) la fase orgánica formada en la etapa b) se añade, en su totalidad o en parte, a un recipiente de almacenamiento o se añade como retorno a la parte superior de la primera columna de destilación en la etapa a),  
 e) el gas no condensado en la etapa b) se lava en una columna de lavado (lavador de gas en circuito cerrado)  
 15 hecha funcionar con ácido acético y en el fondo de la columna de lavado se retira una disolución de ácido acético con contenido en acetato de vinilo,  
 f) la disolución de ácido acético con contenido en acetato de vinilo de la etapa e) se introduce en una segunda columna de destilación (columna de azeótropos),  
 g) el producto del fondo de la columna de la etapa a) se incorpora asimismo en la segunda columna de destilación f),  
 20 h) el vapor de la parte superior de la segunda columna de destilación se enfría, formándose una fase acuosa y una fase orgánica,  
 i) se retira la fase acuosa formada en la etapa h),  
 j) eventualmente, una parte de la fase orgánica formada en la etapa h) se devuelve como retorno a la parte superior de la segunda columna de destilación f),  
 25 k) la parte restante de la fase orgánica formada en la etapa h) se añade al recipiente colector mencionado en la etapa d),  
 l) el líquido procedente del recipiente de almacenamiento mencionado en las etapas k) y d) se introduce en una tercera columna de destilación (columna de deshidratación), caracterizado por que  
 30 m) a partir de la etapa l) se separa acetato de vinilo como producto de la salida lateral de la tercera columna de destilación.
- 35 2.- Procedimiento para la preparación de acetato de vinilo según la reivindicación 1, caracterizado por que la fase orgánica formada en la etapa b) contiene 90 a 99% en peso de acetato de vinilo,  $\leq 2\%$  en peso de acetaldehído, 0,5 a 8% en peso de agua,  $\leq 250$  ppm de acetato de etilo, así como  $\leq 250$  ppm de acetato de metilo, refiriéndose los datos en % en peso al peso total de la fase orgánica de la etapa b).
- 40 3.- Procedimiento para la preparación de acetato de vinilo según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que la fase orgánica formada en la etapa h) contiene 90 a 99% en peso de acetato de vinilo,  $\leq 2\%$  en peso de acetaldehído, 0,5 a 8% en peso de agua,  $\leq 250$  ppm de acetato de etilo, así como  $\leq 250$  ppm de acetato de metilo, refiriéndose los datos en % en peso al peso total de la fase orgánica de la etapa h).
- 45 4.- Procedimiento para la preparación de acetato de vinilo según las reivindicaciones a 1 a 3, caracterizado por que las fases orgánicas reunidas en el recipiente de almacenamiento de las etapas d) y k) contienen  $\leq 25$  ppm de ácido acético.
- 50 5.- Procedimiento para la preparación de acetato de vinilo según las reivindicaciones a 1 a 4, caracterizado por que el acetato de vinilo en la etapa m) se retira en forma de un gas o en forma líquida de la tercera columna de destilación.
- 55 6.- Procedimiento para la preparación de acetato de vinilo según las reivindicaciones a 1 a 5, caracterizado por que el producto separado en la etapa m) contiene  $\geq 99\%$  en peso de acetato de vinilo, referido a la masa total del producto.
- 7.- Procedimiento para la preparación de acetato de vinilo según las reivindicaciones a 1 a 6, caracterizado por que el producto separado en la etapa m) contiene  $\leq 100$  ppm de agua, ácido acético,  $\leq 300$  ppm de acetato de etilo y  $\leq 50$  ppm de aldehídos.
- 8.- Procedimiento para la preparación de acetato de vinilo según las reivindicaciones a 1 a 7, caracterizado por que

el producto separado en la etapa m) contiene  $\leq 50$  ppm de ácido acético.

