

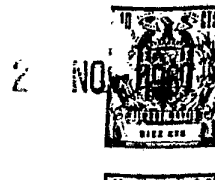
347426



MEMORIA DESCRIPTIVA  
de una Patente de Invención a nombre de:  
KNAPSACK AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-  
lidad alemana, domiciliada en Knapsack  
bei Köln (Alemania); por: "PROCEDIMIENTO  
DE FABRICACIÓN DE ACETATO DE VINILO".

-----ooo000ooo-----

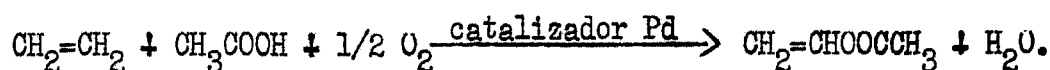
Es ya conocida la práctica de fabricar acetato de vi-  
nilo por reacción de etileno, ácido acético y oxígeno molecu-  
lar o aire en la fase gaseosa a temperaturas entre 120°C y  
250°C, de preferencia entre 150°C y 200°C, y a presiones entre  
5 1 y 10 ata, en catalizadores de soporte conteniendo paladio  
puro o paladio juntamente con otros metales nobles del 8º gru-  
po del sistema periódico (platino, rodio, rutenio, iridio) en  
combinación con elementos activadores entre los que hay que con-  
tar principalmente oro, pero también cobre, plata, cinc, cad-  
mio, estaño, plomo, cromo, molibdeno, volframio, hierro, cobalto o  
10 níquel. Como soportes interesan, por ejemplo ácido silícico (SiO<sub>2</sub>),



tierra de infusorios, óxido de aluminio, silicato de aluminio, fosfato de aluminio, piedra pómez, amianto, carburo de silicio o carbón activo.

5 También es sabido que los catalizadores de soporte conteniendo paladio han de tener cierta proporción de sales alcalinas o alcalinotérreas, por ejemplo de acetatos de litio, de sodio, de potasio, de rubidio o de cesio, solos o mezclados, con el fin de alcanzar satisfactorios rendimientos de tiempo y capacidad.

10 Los procesos que se desarrollan en la formación del acetato de vinilo pueden reproducirse sumariamente por la siguiente ecuación



15 Del gas reaccionante que sale del reactor se separan por enfriamiento a una presión de 1 hasta 20 ata, las porciones extraíbles por condensación que se componen de acetato de vinilo formado, de ácido acético no transformado y de agua. El condensado se sigue tratando por destilación del modo acostumbrado. Este tratamiento por destilación es muy sencillo ya que, aparte  
20 de una parte de oxidación a anhídrido carbónico del 7 al 13%, referido al etileno transformado hasta el 7 al 14%, y de una cantidad insignificante de acetaldehído, se obtiene el acetato de vinilo como único producto.

El gas reaccionante residual, que contiene etileno no



transformado, oxígeno y anhídrido carbónico, es conducido de nuevo al reactor como gas de circulación después de haberle agregado etileno nuevo, oxígeno y ácido acético en forma de vapor. De esta manera se obtiene un gas de circulación en el que, por la parte de oxidación como del 1% del etileno cargado, se establece rápidamente un elevado contenido en anhídrido carbónico. La separación de anhídrido carbónico del gas reaccionante residual puede hacerse como de costumbre en un baño de lavado de carbonato potásico conforme a la ecuación  $K_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons 2KHCO_3$ . Debe tenerse en cuenta sin embargo que el gas reaccionante residual procedente de la fase de condensación arrastra, de acuerdo con la presión parcial, ácido acético y acetato de vinilo que reaccionan con la solución de carbonato potásico de la siguiente manera:  $2CH_3COOH + K_2CO_3 \longrightarrow 2CH_3COOK + H_2O + CO_2$ ;  $2CH_2=CH-OOC-CH_3 + H_2O + K_2CO_3 \longrightarrow 2CH_3CHO + 2CH_3COOK + CO_2$ . La intercalación de un baño de lavado especial entre la fase de condensación y el baño de lavado de carbonato potásico representa un despliegue de aparatos complementario que hace aumentar los gastos con la consiguiente antieconomía de todo el procedimiento.

Por la patente belga 638.489 se conoce después que la mezcla gaseosa de partida puede contener también un diluyente, como por ejemplo nitrógeno, anhídrido carbónico o aire. Conforme a la patente belga 661.465 puede utilizarse, finalmente, etileno en forma pura o mezclado con gases inertes tales como nitrógeno,



etano u óxidos de carbono.

El invento se refiere, por el contrario a un procedimiento de fabricación de acetato de vinilo por reacción de etileno, ácido acético y oxígeno molecular en la fase gaseosa a temperaturas de 120°C a 250°C, de preferencia 150°C a 200°C, y presiones de 1 a 10 ata, en catalizadores de soporte que contienen paladio metálico y oro metálico, el cual está caracterizado porque la reacción se hace de modo continuo y en presencia de 5 a 60 % en volumen de anhídrido carbónico en el gas de circulación. El catalizador de soporte contiene, en particular, 0,1 a 6,0, de preferencia 0,5 a 2,0 % en peso de paladio y 0,01 a 10, de preferencia 0,1 a 2 % en peso de oro. Aparte de estos pueden existir también otros constituyentes, tales como platino, rodio, rutenio, iridio, osmio, cobre, plata, cinc, cadmio, estaño, plomo, cromo, molibdeno, wolframio, hierro, cobalto o níquel.

Una forma de realización general del invento consiste en que el acetato de vinilo formado, agua y vapores sin reaccionar de ácido acético se separan como de costumbre del gas reaccionante por condensación a una presión de 1 a 20 ata, en que el gas reaccionante residual que contiene principalmente etileno todavía sin reaccionar, oxígeno sin reaccionar y anhídrido carbónico, es conducido de nuevo continuamente a la zona de reacción como gas de circulación juntamente con nuevo etileno, oxígeno y ácido acético en forma de vapor, en que el anhídrido carbónico



que contiene el gas de circulación y que aumenta a cada pasada a causa de las reacciones secundarias se le deja subir hasta un valor deseado comprendido entre 5 y 60 % en volumen y en que únicamente el porcentaje que excede de dicho valor es eliminado por separación continua de anhídrido carbónico del gas reaccionante y/o del gas residual de la reacción. Esto puede hacerse de la siguiente manera: al darse un determinado contenido de anhídrido carbónico entre 20 y 60% en volumen en el gas de circulación, el porcentaje que excede de este valor se separa del gas reaccionante por condensación de acetato de vinilo, agua y vapores de ácido acético que no ha reaccionado así como de anhídrido carbónico ahí disuelto, a temperaturas de  $-30^{\circ}\text{C}$  hasta  $+30^{\circ}\text{C}$  y presiones de 3 a 20 ata.

En una forma de realización particularmente preferente del invento, por un alto contenido  $\text{CO}_2$  en el gas de circulación se puede desistir en último lugar por completo del dispositivo para una separación  $\text{CO}_2$  puesto que en semejante caso la cantidad de condensado que se produce bajo presión en la fase de condensación está en condiciones de disolver el anhídrido carbónico recién formado y, por lo tanto, de separarlo del gas reaccionante. La mezcla gaseosa que se desprende del condensado de acetato de vinilo en bruto después de la reducción de presión puede separarse, en caso dado, en anhídrido carbónico y etileno, con el fin de recuperar el etileno disuelto en el condensado. El dispositivo de separación que se necesita para esto



no es complicado, ya que debido al mayor poder de solución del condensado para el anhídrido carbónico en comparación con etileno, la concentración  $CO_2$  en el gas de escape es mayor que en el gas reaccionante que entra en la fase de condensación.

5                   Por otra parte, al darse un determinado contenido de anhídrido carbónico entre 5 y 60% en volumen en el gas de circulación, la parte que excede de este valor puede separarse también haciendo pasar una corriente parcial de gas reaccionante residual conteniendo anhídrido carbónico en un baño de lavado de  
10                   carbonato, por ejemplo una solución acuosa de carbonato potásico, y volviendo a juntar esta corriente parcial ahora ya libre de anhídrido carbónico con la parte conteniendo anhídrido carbónico del gas reaccionante residual o con el gas de circulación; para ello se hace pasar como corriente parcial por el baño de lavado  
15                   de carbonato, de preferencia un 1 al 50% en volumen de gas reaccionante residual conteniendo anhídrido carbónico.

                  Conforme al procedimiento del invento se puede trabajar en presencia de acetatos alcalinos y/o alcalinotérreos, de preferencia en una cantidad de 0,5 a 20 % en peso, referido al  
20                   catalizador de soporte.

#### Ejemplo 1

(ejemplo comparativo en método de trabajo discontinuo)

1 litro de soporte de ácido silícico en forma de bolas de 4 mm de diámetro se mezcla con una solución acuosa



que contiene 4 g de Pd como  $\text{PdCl}_2$  y 1,5 g Au como  $\text{H}(\text{AuCl}_4)$ , y se impregna a fondo. A continuación se seca bajo remoción simultánea al objeto de que las sales de metal noble se distribuyan con uniformidad sobre el soporte y de que la masa seca vaya pasando despacio, a  $40^\circ\text{C}$ , a una solución al 4 a 5% de hidrato de hidracina. Cuando ha terminado la reducción de los compuestos de metal noble se vierte el líquido que queda encima, se vuelve a lavar a fondo con agua destilada, y el contacto todavía húmedo se introduce en una solución al 11% de acetato sódico-potásico (relación molar  $\text{CH}_3\text{COOK} : \text{CH}_3\text{COONa} = 1:1$ ). Después de la decantación de la solución de acetato alcalino que queda se seca el contacto en vacío a  $60^\circ\text{C}$ . Este catalizador obtenido del modo expuesto, que contiene 0,71 % en peso de Pd, 0,27 % en peso de Au, 1,5 % en peso de Na como  $\text{CH}_3\text{COONa}$  y 3 % en peso de K como  $\text{CH}_3\text{COOK}$ , se echa en un tubo de acero al cromo-níquel 18/8 de 25 mm de diámetro interior, dentro del cual se encuentra un tubo central del mismo material y de 14 mm de diámetro exterior para el alojamiento de resistencias térmicas destinadas a medir la temperatura y por temperización del tubo se le mantiene a  $170^\circ\text{C}$ . Por el tubo en posición vertical se hace pasar a una presión de 6 ata, 800 NI a la hora de una mezcla gaseosa compuesta por un 22% de vapor  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 6 % oxígeno y 72 % de etileno, en tránsito recto sin retorno del etileno que ha quedado sin transformar. Del gas reaccionante que sale del tubo de reacción, y por enfriamiento hasta  $20^\circ\text{C}$ , se extraen por conden-



sación las porciones condensables, a una presión de 6 ata, bajo condensación subsiguiente a  $-70^{\circ}\text{C}$ , y se las analiza. A la hora se obtienen 125 a 130 g de acetato de vinilo, lo que equivale a un rendimiento de tiempo y capacidad de 125 a 130 g acetato de vinilo/l contacto  $\cdot$  h. Después de la extracción por condensación del ácido acético y del acetato de vinilo, el gas reaccionante residual se compone de etileno, oxígeno y 1,2 %  $\text{CO}_2$ . El rendimiento en acetato de vinilo es del 90 %, referido al etileno que ha reaccionado al 7,85 %. Después de un período de 30 días no se observa ningún descenso de la producción.

### Ejemplo 2

(ejemplo con un contenido  $\text{CO}_2$  de 2% en volumen en el gas de circulación)

Por 1 litro del mismo catalizador descrito en el ejemplo 1 se hacen pasar a la hora  $0,80 \text{ Nm}^3$  de una mezcla gaseosa de idéntica composición a 6 ata y  $170^{\circ}\text{C}$ . El gas reaccionante que sale del reactor se hace pasar por una fase de condensación que trabaja a 6 ata y  $-12^{\circ}\text{C}$  y, el gas reaccionante residual que abandona esta fase, por un baño de lavado de carbonato potásico, el cual trabaja a unos  $70^{\circ}\text{C}$  de tal modo que el gas de circulación contenga todavía como un 2 %  $\text{CO}_2$  después de la adición de etileno nuevo, oxígeno y vapor de ácido acético. Con el mismo rendimiento del contacto que en el ejemplo 1 y en un período de marcha de más de 40 días no se observaron en el catalizador



perjuicios de ninguna clase debidos al alto contenido  $\text{CO}_2$  de un 2% delante del reactor y del 3,2 % detrás de la fase de condensación. A pesar de la refrigeración del gas reaccionante enfriándolo hasta  $-12^\circ\text{C}$  a 6 ata de presión, en el baño de lavado de carbonato potásico se pierden cada hora 7 g de acetato de vinilo y 1 g de ácido acético por saponificación y neutralización. Esto, calculado como ácido acético combinado y libre respectivamente, equivale a una pérdida total del 6,5 % del ácido acético que ha reaccionado.

### 10 Ejemplo 3

(con 10 % en volumen  $\text{CO}_2$  en el gas de circulación)

En las mismas condiciones que en el ejemplo 2 se hace pasar en circuito el gas de circulación sin intercalar ningún baño de lavado de carbonato potásico durante tanto tiempo, hasta que se establezca delante del reactor un contenido  $\text{CO}_2$  de un 10 % . Detrás de éste el gas reaccionante contiene aproximadamente 11 a 11,5 % en volumen de  $\text{CO}_2$ . Una corriente parcial (12,2 % = 70 NL/h) del gas reaccionante residual se lava detrás de la fase de condensación en un baño de carbonato potásico a unos  $70^\circ\text{C}$  hasta que queda casi libre de anhídrido carbónico y se la vuelve a conducir al circuito. Calculado como ácido acético combinado y libre, las pérdidas en acetato de vinilo y en ácido acético no ascienden ahora a más del 0,85 % del ácido acético transformado.



Al cabo de 35 días de trabajo no puede observarse ninguna disminución de capacidad del contacto ocasionada por el contenido  $\text{CO}_2$  de un 10 % en volumen en el gas de circulación. Aquella es por término medio de 125 g acetato de vinilo/l contacto . h.

#### Ejemplo 4

(con 20 % en volumen  $\text{CO}_2$  en el gas de circulación)

Un ensayo como el que se ha explicado en los ejemplos 2 y 3, aunque dejando que el contenido  $\text{CO}_2$  en el gas de circulación suba hasta el 20%, da los mismos resultados en cuanto a capacidad del contacto. En el baño de lavado de carbonato potásico se introduce una corriente parcial de unos 35 Nl de gas residual reaccionante, lo que equivale aproximadamente al 6,5 % de la cantidad total de este gas. Las pérdidas en acetato de vinilo y en ácido acético que se producen en el citado baño son - calculadas como ácido acético - del orden de 0,2 a 0,5 % del ácido acético transformado.

#### Ejemplo 5

(con 30 % en volumen  $\text{CO}_2$  en el gas de circulación)

Por aumento del contenido de  $\text{CO}_2$  hasta el 30 % en el gas de circulación no puede comprobarse todavía ninguna disminución de la capacidad del contacto que oscile alrededor de 120 a 130 g de acetato de vinilo/ l contacto . h. A una presión de



6 ata, en los condensados de acetato de vinilo en bruto obtenidos se disuelve ya más del 50 % del anhídrido carbónico que hay que eliminar. Por un aumento de presión hasta 11 ata, se disuelve completamente en los condensados el anhídrido carbónico nuevamente formado, razón por la cual no puede pasar del 30 % en volumen el contenido  $\text{CO}_2$  en el gas de circulación. En este caso sobre un baño de lavado de carbonato potásico.

-----N O T A-----

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

10 1.- Procedimiento de fabricación de acetato de vinilo por reacción de etileno, ácido acético y oxígeno molecular en la fase gaseosa a temperaturas de  $120^{\circ}\text{C}$  hasta  $250^{\circ}\text{C}$ , de preferencia  $150^{\circ}\text{C}$  hasta  $200^{\circ}\text{C}$ , y presiones de 1 a 10 ata, en catalizadores de soporte conteniendo paladio metálico y oro metálico, caracterizado porque la reacción se hace en régimen continuo y en presencia de 5 a 60 % en volumen de anhídrido carbónico en el gas de circulación.

15 2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque el acetato de vinilo resultante, agua y los vapores de ácido acético que no han reaccionado se separan como de costumbre por condensación del gas reaccionante a una

20



presión de 1 a 20 ata; el gas residual reaccionante que principalmente contiene todavía etileno sin transformar, oxígeno sin transformar así como anhídrido carbónico, es devuelto continuamente como gas de circulación a la zona de reacción juntamente con etileno nuevo, oxígeno y ácido acético en forma de vapor; el contenido en anhídrido de carbono del gas de circulación que aumenta a cada pasada a causa de reacciones secundarias se le deja subir hasta el valor deseado entre 5 y 60 % en volumen y únicamente el porcentaje que excede de este valor es eliminado por separación continua de anhídrido carbónico, del gas reaccionante y/o del gas residual reaccionante.

3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque a un determinado contenido de anhídrido carbónico en el gas de circulación entre 20 y 60 % en volumen, el porcentaje que pasa de este valor es separado del gas reaccionante por condensación de acetato de vinilo, agua y vapores de ácido acético sin transformar, así como de anhídrido carbónico disuelto ahí, a temperaturas de  $-30^{\circ}\text{C}$  hasta  $+30^{\circ}\text{C}$  y presiones de 3 a 20 ata.

4.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque a un determinado contenido de anhídrido carbónico entre 5 y 60 % en volumen en el gas de circulación, el porcentaje que pasa de este valor es eliminado haciendo pasar una corriente parcial del gas residual reaccionante



conteniendo anhídrido carbónico por un baño de lavado de carbonato, por ejemplo una solución acuosa de carbonato potásico, y esta corriente parcial ahora libre de anhídrido carbónico se vuelve a juntar con la parte conteniendo anhídrido carbónico del gas residual reaccionante o con el gas de circulación.

5.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque un 1 a 50 % en volumen del gas residual que contiene anhídrido carbónico se hace pasar como corriente parcial al baño de lavado de carbonato.

6.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque se trabaja en presencia de acetatos alcalinos y/o alcalinotérreos, de preferencia en una cantidad de 0,5 a 20 % en peso, referido al catalizador de soporte.

7.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE ACETATO DE VINILO.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 de Noviembre de 1967