

Fw 5329
350821



P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

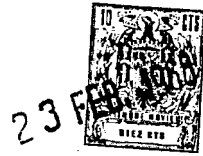
FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana residente en Frankfurt (Main) (Republica Federal Alemana) por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE ACETATO DE VINILO DES DE GASES DE REACCION CALIENTES QUE CONTIENEN ACIDO ACETICO"

- - - - -

Memoria descriptiva

En la fabricación de acetato de vinilo a partir de etileno, oxígeno y ácido acético en la fase gaseosa, sobre catalizadores de metal noble, los índices de conversión del ácido acético en acetato de vinilo son sustancialmente menores que en la transformación usual, realizada a escala técnica de acetileno con ácido acético sobre catalizadores de carbón



con acetato de cinc. Como, en el caso de la reacción del etileno con oxígeno y ácido acético para obtener acetato de vinilo y agua, tiene siempre lugar, como reacción secundaria, la oxidación de etileno a dióxido de carbono y agua, el calor de reacción que se presenta es aproximadamente triple que en el caso de la formación de acetato de vinilo partiendo de acetileno. Para la evacuación del calor de la reacción y para mantener en la menor medida posible la formación indeseada de CO₂, la cantidad de ácido acético conducida en forma gaseosa por unidad de tiempo sobre el catalizador, es aproximadamente siete veces mayor en el procedimiento del etileno que en el procedimiento de acetileno. En el procedimiento del acetileno es transformado aproximadamente el 50% del ácido acético por pasada. El condensado que se presenta detrás del reactor después de enfriar los gases de la reacción, contiene entonces como 60-70% de acetato de vinilo, además de aproximadamente 30% del ácido acético que no ha reaccionado. Las mezclas de reacción condensadas detrás del reactor en el procedimiento del etileno, contienen, además de ácido acético no reaccionado, aproximadamente 10-15% de acetato de vinilo y aproximadamente 5% de agua. El tratamiento por destilación de estas soluciones de reacción para obtener acetato de vinilo y ácido acético, que es devuelto a la zona de reacción, exige un elevado consumo de energía. Este elevado consumo de energía para la recupera-



35 ción del ácido acético encarece el procedimiento del etileno en relación con el procedimiento del acetileno. Mientras que en el procedimiento del acetileno, aumentando la temperatura de la reacción, puede aumentarse el índice de conversión del ácido acético en acetato de vinilo con facilidad, esto no resulta posible en el procedimiento del etileno, porque, por una parte, se incrementa mucho la formación de CO₂ al aumentar la temperatura y, por otra, no puede realizarse un incremento cualquiera del índice de conversión, puesto que el oxígeno necesario para la reacción no puede ser alimentado en una cantidad arbitraria cualquiera. La cantidad de oxígeno dosificable como máximo viene prefijada por los límites de explosión entre el etileno y el oxígeno. A una concentración de los condensados brutos de 15% en acetato de vinilo, 5% de agua y 80% de ácido acético no reaccionado, deben destilarse teóricamente, para la obtención de 100 kg. de acetato de vinilo, 530 kgs. de ácido acético, que son devueltos a la zona de reacción. La cantidad efectiva es aun aumentada por la relación de reflujo necesaria en la columna de destilación para una separación de acetato de vinilo.

Ahora bien, el objeto del invento lo constituye un procedimiento para la separación de la mezcla de un éster vinílico de la fórmula $CH_2 = CH - O - CO - R$, en la que R representa un resto hidrocarburado con hasta 12 átomos de



60 carbono, con el ácido carboxílico $\text{HOOC} - \text{R}$ que sirve de base a este éster, a partir de mezclas gaseosas calientes que contiene el éster vinílico y el ácido carboxílico en la proporción molar de 1:3 a 1:10 y, eventualmente, todavía, etileno, oxígeno, dióxido de carbono y/o agua, que se caracteriza porque la mezcla gaseosa es condensada escalonadamente en una columna, retirándose en la parte inferior de la columna ácido carboxílico prácticamente exento de éster vinílico y, en la cabeza de la columna, una mezcla del éster vinílico con el ácido carboxílico, en la que la relación molar de éster vinílico a ácido carboxílico es mayor que en la mezcla gaseosa alimentada a la columna. Este procedimiento permite la separación del éster vinílico de la mayor parte del ácido carboxílico contenido en la mezcla gaseosa, con un consumo de energía muy reducido y con un gasto en aparatos también muy pequeño.

75 De preferencia, se emplean mezclas gaseosas calientes que han abandonado una zona de reacción, en la que han sido hechos reaccionar etileno con un ácido carboxílico $\text{HOOC} - \text{R}$, en que R puede tener hasta 12 átomos de carbono, y oxígeno molecular en presencia de catalizadores conocidos para esta reacción. Estas mezclas contiene en general menos de 10% de volumen de éster vinílico, presentan una relación molar entre éster vinílico y ácido carboxílico entre

80



1:3 y 1:10 y, con la mayor frecuencia, entre 1:4 y 1:7. Contienen además, por lo común, etileno sin reaccionar, oxígeno, agua, dióxido de carbono o mezclas de estas sustancias.

85 Los ácidos carboxílicos $\text{HOOC} - \text{R}$ son, de preferen-
cia, ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados, en los
que R es un resto hidrocarbonado sin sustituir. Es especi-
almente adecuado el procedimiento para la separación de
90 las correspondientes mezclas obtenidas en la fabricación
de acetato de vinilo a partir de etileno y ácido acético.
Siguiendo el tratamiento de acuerdo con el invento se ob-
tiene detrás del enfriador, en la cabeza de la columna,
un condensado en el cual, en general, el éster vinílico
está presente, en relación con el ácido carboxílico en ex-
95 ceso molar (relación molar mayor que 1:1). Por lo común,
las mezclas contiene todavía solamente de 2 a 30%, pre-
feriblemente de 5 a 20%, en peso de ácido carboxílico.

El procedimiento consiste en realizar la separación
por condensación del éster vinílico y del ácido carboxí-
100 lico escalonadamente. Esto se hace, según el invento, in-
troduciendo la mezcla gaseosa caliente de la composición
indicada en una columna de destilación que, ventajosamente,
se hace funcionar a presión atmosférica o a sobrepresión
de hasta 10 atm. man. aunque, eventualmente, pueden emplear-
105 se también presiones mayores o menores. Gracias al reflu-



jo de líquido existente en la columna, tiene lugar una
disminución de la temperatura en el sentido de la cabeza
de la columna, condensándose primero el ácido carboxíli-
co de punto de ebullición superior al éster vinílico y
110 separándose de la mezcla gaseosa. Se licúa entonces pri-
mera ácido carboxílico puro en las proximidades del pun-
to de introducción de la mezcla gaseosa, mientras que, co-
rrespondientemente al número de los escalones de la se-
paración de la columna empleada, está contenido éster vi-
115 nílico en cantidad creciente, hacia el extremo superior,
en el ácido carboxílico licuado. Por reflujo de líquido
desde el enfriador que se halla encima de la columna, la
mezcla líquido-gas en la cabeza de la columna contiene
prácticamente todo el éster vinílico de punto de ebulli-
120 ción más bajo que el ácido carboxílico y sólo pequeñas
cantidades de ácido carboxílico. Calentando ligeramente
luego el pie de la columna se impide que el éster viníli-
co más fácilmente volátil que el ácido carboxílico lle-
gue hasta el pie de la columna.

125 El procedimiento será explicado en una forma posible
de ejecución con referencia a la figura, mencionándose en
gracia a la claridad el acetato de vinilo como éster viní-
lico y el ácido acético como ácido carboxílico. Sin embar-
go, esta forma de ejecución puede emplearse de igual ma-
130 nera también para las mezclas antes mencionadas que con-



tienen compuestos más ricos en carbono.

La mezcla gaseosa caliente que abandona el reactor
1 de vinilación, consistente en etileno, oxígeno, dióxido
de carbono así como vapores de ácido acético, acetato
135 de vinilo y agua, llega por el conducto 2, la columna
3 y el conducto 3a, al condensador 4. En el condensador
4 son separados en forma líquida todos los componentes li-
cualbes consistentes en ácido acético, acetato de vinilo
y agua. El líquido llega por el conducto 5 al recipiente
140 6 y desde allí, por el conducto 7, vuelve a la columna 3.
Gracias a este reflujo tiene lugar, ya en la columna 3,
una separación por condensación de acetato de vinilo, agua
y ácido acético, de modo que en el estado estacionario, so-
lo llega al condensador 4 el azeotropo gaseoso de aceta-
145 to de vinilo y agua, que contiene sólo pequeñas cantidades
de ácido acético, mientras que en el pie de la columna 3
se obtiene ácido acético prácticamente puro si se reali-
za un ligero caldeo posterior. La calefacción puede regu-
larse entonces de modo que el ácido acético que sale del
150 pie de la columna 3 contenga hasta 10% de agua, sin que
lleguen al pie de la columna cantidades apreciables de
acetato de vinilo. El líquido que abandona el pie de la
columna vuelve por el conducto 20 al evaporador 18 de aci-
do acético. El condensador que hay en el separador 6 se se-
155 para en una fase acuosa y una fase orgánica. La fase acuosa



sa es retirada por el conducto 8 la fase orgánica va en parte por el conducto 7 al reflujo de la columna. La cantidad de acetato de vinilo alimentada en conjunto con la mezcla gaseosa por el conducto 2 a la columna 3 es retirada por el conducto 9 del separador de fases 6. La mezcla gaseosa residual que abandona el enfriador por el conducto 10, después de alimentar etileno de nueva aportación por el conducto 11, es devuelta por el ventilador 12 y el conducto 13 al evaporador 18 de ácido acético y, desde allí, vuelve al reactor 1. A través del conducto 17 se añade oxígeno de nueva aportación. Una corriente parcial del gas detrás del ventilador 12 va por el conducto 14 a través de una torre de lavado 15 llena de solución acuosa de carbonato potásico en la que es absorbido el dióxido de carbono. El gas libertado de dióxido de carbono es devuelto desde allí por el conducto 16 hacia el conducto 13. El ácido acético consumido en la reacción es reemplazado por ácido acético de nueva aportación. El ácido acético de nueva aportación puede ser llevado por el conducto 19 directamente al evaporador o, ventajosamente, para incrementar el reflujo y, con ello, la acción separadora de la columna 3, puede ser llevado por el conducto 19a, por encima del punto de introducción de la mezcla gaseosa a separar en la columna 3.

La columna, ciertamente, presenta, a causa de la car-



23 FEB 1968

ga gaseosa adicional por los componentes no condensables etileno, dióxido de carbono y oxígeno residual, una diferencia de presión algo mayor que sin la carga gaseosa. Sin embargo, la separación puede realizarse justamente tan bien como en la destilación de la mezcla despues de separación del gas de circulación. La parte predominante de la energía para la separación es aportada por la mezcla gaseosa recalentada que abandona el reactor. Además, el evaporador necesario para una destilación normal, puede ser de dimensiones menores. Una forma de ejecución especialmente conveniente consiste en que la mezcla gaseosa caliente es conducida directamente al pie de la columna de destilación. El ácido devuelto contiene en este caso todavía pequeñas cantidades de ester vinílico, del orden de magnitud de aproximadamente 1% en peso. La evacuación del calor desde la mezcla de reacción gaseosa caliente por reflujo de la columna hace posible, además, una considerable conomía de superficie de refrigeración para los intercambiadores de calor y de cantidad de agente refrigerante. El ácido acético que no ha reaccionado es devuelto a la zona de reacción. Una forma de ejecución especialmente ventajosa del procedimiento consiste en sustituir la cantidad de ácido acético consumida en la reacción de vinilación, de tal modo que se introduzca en la columna la cantidad correspondiente de ácido acético

185

190

195

200

205



de nueva aportación y ello por encima del punto de alimentación para la mezcla gaseosa bruta caliente a separar. De este modo, a consecuencia de la carga adicional de la columna, se consigue en primer lugar un mejor rendimiento de separación y, en segundo lugar, un precalentamiento del ácido acético de nueva aportación. El ácido acético evacuado en el pie de la columna puede llevarse directamente al evaporador que sirve para la evaporación del ácido acético para paso renovado por sobre el catalizador junto con etileno y oxígeno de nueva aportación.

En el caso de catalizadores especiales de metal noble es ventajoso que el ácido acético, conducido en forma gaseosa junto con etileno y oxígeno por sobre el catalizador, contenga todavía aproximadamente 5 a 10% de agua. En el tratamiento de los condensados brutos de vinilación, el ácido acético recuperado se obtiene anhidro en un sistema de destilación especialmente ventajoso. El agua debería añadirse entonces de nuevo al ácido acético que es devuelto a la reacción. Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con el invento es que, manteniendo de manera correspondiente la temperatura en el pie de la columna situada en la corriente gaseosa, puede ajustarse, prácticamente, cualquier concentración deseada de agua en el ácido acético que refluye al evaporador antes del reactor de vinilación.



Ejemplo 1

Se hacen pasar, por hora, 65 m³ normales de una mezcla previamente calentada a 140º de 70% en volumen de etileno y 22% en volumen de dióxido de carbono, que contiene
235 8% en volumen de oxígeno, a través de un evaporador en el que, por hora, son vaporizados 60 kgs. de ácido acético. La mezcla de ácido acético, etileno, oxígeno y dióxido de carbono, es precalentada a 170º y, a esta temperatura, es conducida por sobre 100 litros de un catalizador que se
240 halla en un reactor tubular. La mezcla gaseosa que abandona el reactor, calentada a unos 190º en razón del calor de la reacción es enfriada a 0º. El condensado resultante consiste en 80% de ácido acético, 15% de acetato de vinilo y 5% de agua. La mezcla gaseosa residual, después de
245 retirar el dióxido de carbono nuevamente formado y de añadir etileno, oxígeno y ácido acético de nueva aportación, es devuelta de nuevo a la reacción. Para la destilación se emplea una columna de 10 m de altura y un diámetro de 250 mm, llena de cuerpos en forma de silleta de 15 mm. En el
250 centro de la columna se inyectan 65 litros por hora de la mezcla del condensado. El vapor de caldeo para el pie de la columna se ajusta de modo que la diferencia de presión de la columna ascienda a 30 cm columna de agua. El destilado resultante asciende a 90 litros por hora. El destilado se separa en una fase orgánica y una fase acuosa. La
255



260 fase acuosa es evacuada. Setenta litros de la fase orgánica, que consiste hasta el 95% aproximadamente en acetato de vinilo - siendo el resto ácido acético, agua y acetaldehído - pasan al reflujo de la columna. Unos 12 litros son evacuados y tratados para obtener acetato de vinilo puro. En el pie de la columna se retira ácido acético que es devuelto a la reacción. La temperatura en la cabeza de la columna asciende a 66º, la temperatura en el pie a unos 120º

265 Ejemplo 2a

270 La mezcla gaseosa que abandona el reactor (como en el ejemplo 1) es introducida por debajo del centro en la columna empleada en el ejemplo 1. El enfriador de la columna para la condensación del destilado es mantenido a -10º con salmuera frigorífica; se obtienen por hora unos 90 litros de condensado. La fase acuosa que se separa es retirada. Setenta litros de la fase orgánica son conducidos al reflujo y 12 litros son evacuados. La mezcla gaseosa residual no condensable en el enfriador es devuelta al ciclo a la reacción. En el centro de la columna se
275 inyectan por hora 8 kgs. de ácido acético de nueva aportación. Cuando la columna se halla en equilibrio, se ajusta una diferencia de presión de 1 m aproximadamente de columna de agua. El ácido acético evacuado en el pie de la
280 columna por debajo del punto de introducción del gas, tie-



ne una temperatura de 120º y el pie de la columna debe ser calentado sólo debilmente. El ácido acético retirado en el pie de la columna va directamente al evaporador de ácido acético que se halla en la corriente de gas del ciclo de-
285 lante del reactor tubular, en el que se forma el acetato de vinilo.

Ejemplo 2b

La disposición para el ensayo es como en el ejemplo 2a y la realización del ensayo se lleva a cabo, no obstante, a una presión de 5 atm. man. El resultado es como en
290 el ejemplo 2a; pero el pie de la columna que se encuentra en la corriente de gas debe mantener a unos 170º por ligero calentamiento continuo posterior.

Esta solicitud que corresponde a la depositada en
295 Alemania el día 25 Febrero 1967 con el número F 51 640 IVb/12o se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

300 1) Un procedimiento para la separación de la mezcla de un ester vinílico de la fórmula $CH_2 = CH - O - CO - R$, donde R es un resto hidrocarbonado con hasta 12 átomos de carbono, con el ácido carboxílico $HOOC - R$ que sirve de base a este éster, a partir de mezclas gaseosas calien-
305 tes que contienen el éster vinílico y el ácido carboxílico



310 en la relación molar de 1:3 a 1:10 y, eventualmente, tam-
bien etileno, oxígeno dióxido de carbono y/o agua, carac-
terizado porque la mezcla gaseosa es condensada escalona-
damente en una columna, en el pie de la columna se reti-
ra ácido carboxílico prácticamente exento de éster viní-
lico, y en la cabeza de la columna se retira una mezcla
del éster vinílico con el ácido carboxílico, en la cual
la relación molar de éster vinílico a ácido carboxílico
es mayor que la existente en la mezcla gaseosa cargada
315 en la columna.

2) Un procedimiento según la reivindicación 1ª, ca-
racterizado porque la condensación escalonada se realiza
entre la presión atmosférica y 10 atm. man.

3) Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª y
320 2ª, caracterizado porque en la columna se introduce áci-
do carboxílico de nueva aportación por encima del punto
de introducción de la mezcla gaseosa.

4) Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª a
325 3ª, caracterizado porque la relación molar del éster viní-
lico al ácido carboxílico en la cabeza de la columna es
mayor que 1:1.

5) Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª
a 4ª, caracterizado porque el éster vinílico es acetato
de vinilo y el ácido carboxílico es ácido acético.

330 6) "PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE ACETATO DE



23

VINILO DESDE GASES DE REACCION CALIENTES QUE CONTIENEN
ACIDO ACETICO"

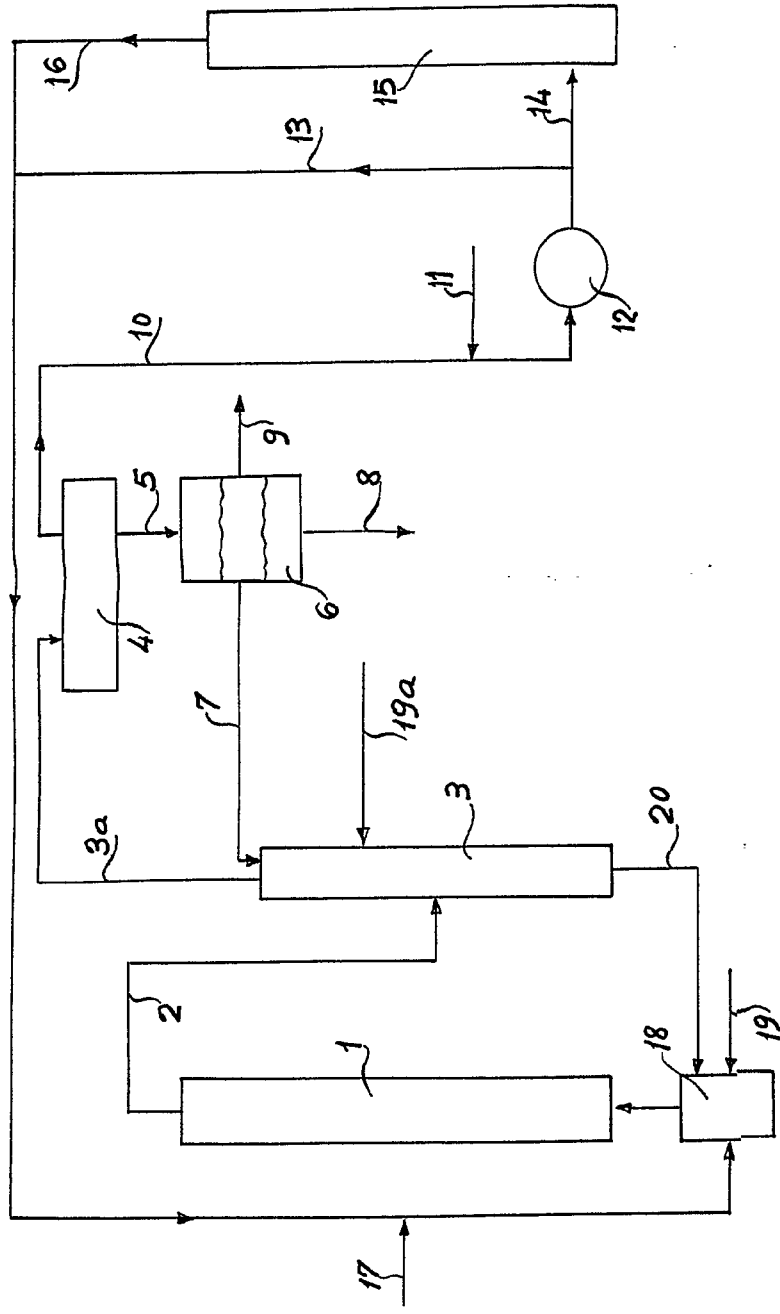
Esta memoria consta de 15 hojas foliadas y mecanogra-
fiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 23 de Febrero de 1968

Handwritten signature or initials.

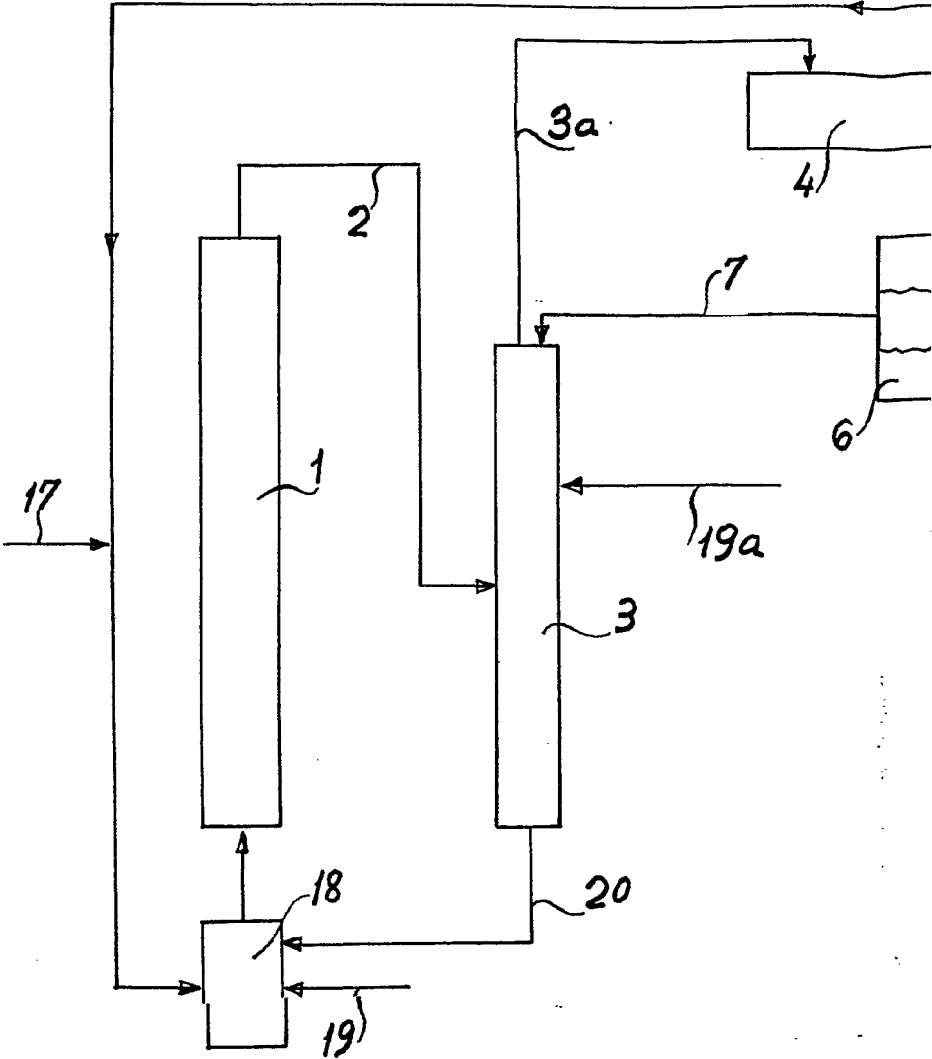


23

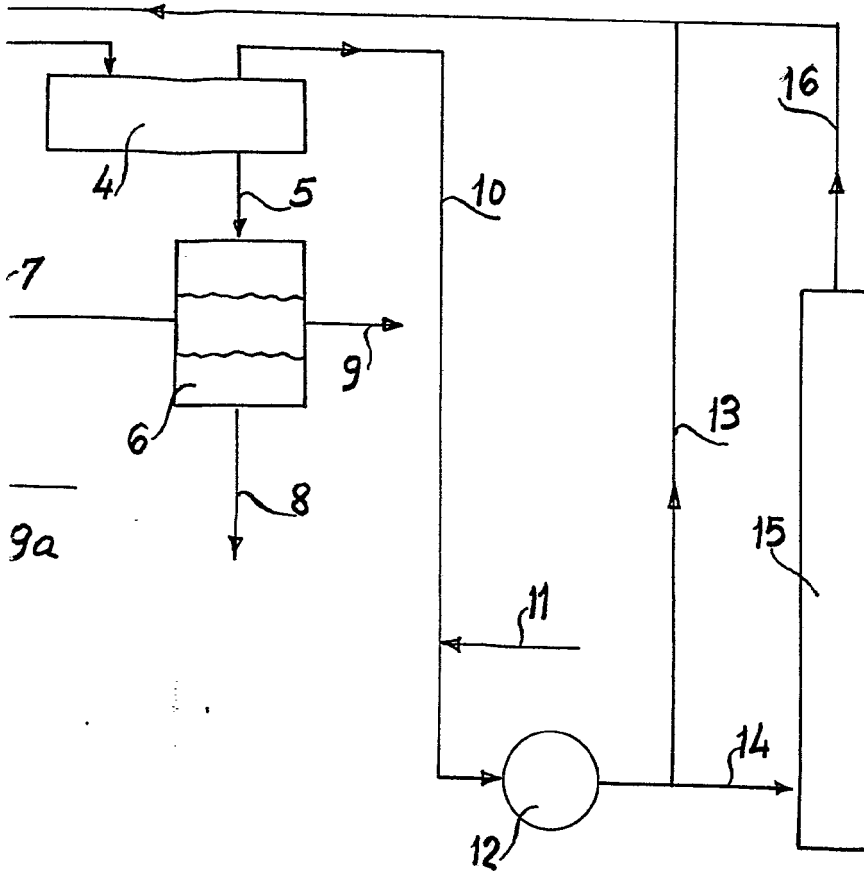


Escala variable
Madrid, 23 Febrero de 1968

[Handwritten signature]



23 FEB 1968



9a

Escalera variable
Madrid, 23 Febrero de 1968