

355701

PATENTE DE INVENCION

La A 10 812-Sp.



Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la producción de acetato de vinilo.

Solicitante:

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en:
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

Ya se conoce producir acetato de vinilo por reacción de etileno, ácido acético y oxígeno a temperaturas de 50° a 300°C, a presión normal o a una presión elevada, en presencia de un catalizador

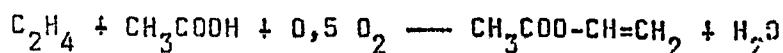
5. que contiene un metal precioso elemental (Patente



alemana Nº 1.185.604).

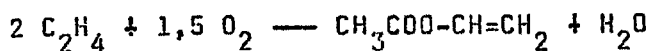
En el procedimiento conocido, como materias primas, son necesarias etileno, ácido acético y oxígeno. Ese procedimiento puede ser descrito por la

5. ecuación:



- Ahora bien, se ha encontrado que el acetato de vinilo puede producirse a partir de etileno y oxígeno, haciendo reaccionar etileno, oxígeno y ácido acético formado en el desarrollo del procedimiento, en la forma en sí conocida a temperaturas de 50° a 300°C a la presión normal o a una presión elevada en presencia de un catalizador que contiene un metal precioso elemental, para formar acetato de vinilo, separándose el producto de reacción en una fase gaseosa y en una fase líquida que consta esencialmente de acetato de vinilo, de ácido acético y de agua, calentándose a 100-300°C los componentes condensados total o parcialmente en fase líquida, transformándose el acetaldehído que se ha formado, por oxidación en ácido acético y utilizándose el ácido acético así formado para la reacción con etileno y oxígeno para dar el acetato de vinilo
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

El procedimiento de acuerdo con la invención, puede ser ilustrado por la ecuación:





En el procedimiento según la invención, los componentes condensados son aplicados, normalmente sin ningún tratamiento ulterior, para el tratamiento posterior en que, por reacción del acetato de vinilo con el agua contenida en los componentes condensados, se forman acetaldehído y ácido acético. Para evitar ampliamente la formación de polímeros, es ventajoso eliminar, antes del tratamiento posterior, el oxígeno disuelto en los componentes condensados. Por lo general, basta con aflojar a un estado sin presión los componentes condensados antes del tratamiento posterior. Con ello se libera etileno disuelto y éste arrastra rastros de oxígeno todavía disueltos. Además, antes del tratamiento posterior, a los componentes condensados pueden agregarse pequeñas cantidades de agua.

El grado de la reacción del acetato de vinilo para formar acetaldehído, depende de las condiciones, tales como temperatura, presión y tiempo de permanencia. Las temperaturas son de 100 a 300°C, preferiblemente de 150 a 250°C. Las presiones aplicadas son preferiblemente inferiores a 50 atmósferas y los períodos medios de permanencia son inferiores a 2 horas.

A fin de obtener las cantidades de acetaldehído necesarias para la oxidación a ácido acético, se puede aplicar ya sea la totalidad de los componentes condensados para el tratamiento posterior, eligiéndose tales condiciones que tan solo una parte del acetato de vinilo existente reacciona para for-



mar acetaldehído, o sea tan solo una parte de los com
ponentes condensados para el tratamiento posterior,
en cuyo caso se eligen las condiciones de tal modo
que prácticamente todo el acetato de vinilo reaccio
na para formar acetaldehído.

5.

Puede realizarse el tratamiento posterior
de los componentes condensados en reactores bajo con
diciones a las cuales prácticamente toda la cámara
de reacción está llena de líquido. Por ejemplo, pue
de introducirse el producto líquido, mediante una
bomba, en el extremo inferior de un tubo vertical de
presión con calefacción y sacarse el producto de reac
ción en el extremo superior de dicho tubo por vía de
una válvula de mantenimiento de presión, descargán-
dole de presión. Se ajusta la válvula de mantenimien
to de presión de tal modo que a la temperatura de
reacción, el producto de reacción se presenta en la
fase líquida.

10.

15.

20.

25.

30.

Pero también puede realizarse el tratamien
to posterior de los componentes condensados en reac
tores bajo condiciones a las cuales tan solo una par
te de los productos se presenta en la fase líquida.
Por ejemplo, los componentes condensados pueden ser
llevados, en el evaporador de una columna de desti-
lación, a las condiciones de presión, temperatura y
período de permanencia deseadas para los componentes
líquidos y el acetaldehído formado en el tratamiento
posterior puede ser retirado, en forma pura o enri-
quecida, de la cabeza de la columna. El lugar de ad
misión para el producto de aplicación puede en con



trarse en distintos puntos de la columna, también puede devolverse el producto de cola a distintos puntos de la columna. Además, productos de diferente composición que se forman en el equipo total durante el desarrollo de la elaboración por destilación, pueden ser en puntos apropiados de los reactores para el tratamiento posterior.

Para la reacción transformadora del acetaldehido en ácido acético, por ejemplo, el acetaldehido formado en el tratamiento posterior puede ser separado por destilación y puede ser sometido a la oxidación con oxígeno en presencia de ácido acético, separándose previamente del ácido acético de circulación el acetato de vinilo formado. Esta oxidación puede ser llevada a cabo ventajosamente en tubos verticales provistos de serpentines refrigeradores. A fin de acelerar la reacción, puede trabajarse en presencia de catalizadores, tales como por ejemplo, acetatos de manganeso, cobalto, cromo, que ventajosamente son disueltos en el ácido acético. Convenientemente se trabaja a una presión débilmente elevada, de tal manera que por el extremo inferior de los tubos llenos de ácido acético se introduce el acetaldehido y se agrega el oxígeno requerido a distintos niveles del tubo. Puede efectuarse la oxidación también exclusivamente en presencia del ácido acético que se ha formado que la oxidación del acetaldehido. El ácido acético nuevo que se ha formado en la oxidación, es separado de la solución que contiene el catalizador, ventajosamente por destilación. Puede

10 OCT. 1969



de realizarse esta destilación en combinación con la producción del acetato de vinilo en un evaporador, por el cual se hace pasar el gas de circulación de la producción de acetato de vinilo, el cual consta predominantemente de etileno; por esta disminución de la presión parcial llega a facilitarse substancialmente la evaporación del ácido acético. El catalizador que queda en el residuo de la evaporación, se devuelve al reactor para la oxidación del acetaldehído. Puede efectuarse la oxidación del acetaldehído con oxígeno también la fase gaseosa en presencia de catalizadores fijos, haciéndose circular el ácido acético ventajosamente en forma de vapor.

Los productos de reacción obtenidos después del tratamiento posterior, pueden ser elaborados por destilación, aislándose el acetato de vinilo producidos de las materias primas etileno y oxígeno. También se recupera el ácido acético no reaccionado en la producción de acetato de vinilo y el ácido acético formado en el tratamiento posterior y se le puede devolver a la reacción con etileno.

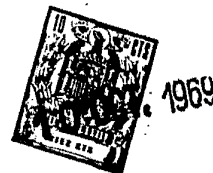
La forma de realización será descrita en base a los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

En un tubo de reacción de un diámetro interior de 25 mm y de una longitud de 2 m, se encuentran 950 ml de un catalizador fijo que consta de bolitas de ácido silícico de 3 a 4 mm de diámetro y que contiene por litro 3,3 g de paladio, 1,5 g de oro y 30 g de acetato de potasio. A 164°C y a 5 at-



- mósferas de presión relativa, por este tubo de reacción se hacen pasar por hora 560 g de etileno, 64 g de oxígeno y 540 g de ácido acético, estos últimos obtenidos en el desarrollo del procedimiento. El producto de reacción es enfriado bajo presión hasta 20°C y la fase líquida que con ésto se forma, es cargada de presión hasta 0 (presión relativa), se forman por hora 626 g de fase líquida son presión. La fase líquida tiene la siguiente composición 24,0 % en peso de acetato de vinilo, 6,2 % en peso de agua y 79,8 % en peso de ácido acético. La fase líquida se hace pasar a 25 atmósferas de presión relativa y a 196°C por un tubo vacío de una capacidad de 500 ml, entonces se le enfría y se le quita la presión en una columna de destilación continua. Por la cabeza de la columna se retiran por hora 42 g de acetaldehído. El acetaldehído en forma gaseosa por un tubo vertical provisto de serpentines refrigeradores, en el cual se encuentra ácido acético que contiene disuelto un 0,1 % en peso de acetato de manganeso. Además, se introduce oxígeno a distintos niveles del tubo. Por un litro de ácido acético se hacen pasar por hora 42 g de acetaldehído y 40 g de oxígeno. Se mantiene una presión de 3 atmósferas de presión relativa en la cámara de reacción y por enfriamiento se ajusta la temperatura a 60°C. El ácido acético, del cual un 54 % es obtenido a los 42 g de acetaldehído aplicados, es separado de la solución de catalizador por destilación.
30. Del calderín de la columna de destilación

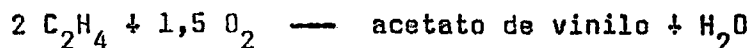


de cuya cabeza se retira acetaldehído, se retiran y se elaboran por destilación por hora: 67 g de acetato de vinilo y 486 g de ácido acético.

5. Este ácido acético se reúne con el ácido acético obtenido de la oxidación del acetaldehído y así resultan los 540 g de ácido acético que -como anteriormente se ha mencionado- son introducidos por hora en el reactor para la producción del acetato de vinilo.

10. Mediante el procedimiento total, de 56 g de etileno por reacción con oxígeno sin el suministro de nuevo ácido acético, se forman por hora 67 g de acetato de vinilo, ésto es un 77 % de la teoría, según la reacción:

15.



EJEMPLO 2

20. En una columna de destilación a presión, cuyo alambique se hace trabajar con un contenido de líquido de 1 litro, mediante una bomba, se introduce por hora 1 kg de una mezcla consistente en 24,1 % en peso de acetato de vinilo, 8,7 % en peso de agua y 67,2 % en peso de ácido acético. El calderín de la

25. columna es calentado a una temperatura de 184°C. Se forma en la columna una presión de 7,5 atmósferas de presión relativa. De la cabeza de la columna se retiran por hora 66 g de acetaldehído. Del calderín se

30. retiran por hora 933 g de una mezcla consistente en 12,0 % en peso de acetato de vinilo, 6,3 % en peso



de agua y 81,7 % en peso de ácido acético.

NOTA

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania, con fecha 4 de julio de 1967, bajo el número F 52.854 IVb/12c, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España, sobre:
5. Procedimiento para la producción de acetato de vinilo; caracterizándose por lo siguiente:
 10. 1a.- Procedimiento para la producción de acetato de vinilo, a partir de etileno y de oxígeno, caracterizado porque en una primera etapa, se hacen reaccionar etileno, oxígeno y ácido acético producido en el desarrollo del procedimiento, a temperaturas de 50-300°C y a presión normal o a una presión elevada, en presencia de un catalizador conteniendo
 20. un metal precioso elemental; en una segunda etapa, se separa el producto de reacción en una fase gaseosa y una fase líquida que esencialmente consta de acetato de vinilo, de ácido acético y de agua; en una
 25. tercera etapa se calientan los componentes condensados total o parcialmente en fase líquida a 100-300°C;
 - 30.

10 OCT. 1969



en una cuarta etapa, se transforma el acetaldehído aquí formado, por oxidación, en ácido acético y, en una quinta etapa, se recicla el ácido acético así formado a la reacción con etileno y oxígeno.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque todo el producto de reacción líquido obtenido de la reacción de etileno, se somete al tratamiento posterior y se hace reaccionar tal proporción del acetato de vinilo contenido en el mismo, para formar acetaldehído, que del acetaldehído puede prepararse la cantidad de ácido acético requerida para la reacción de etileno.

10. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se somete al tratamiento posterior una parte del producto de reacción líquido obtenido de la reacción de etileno, tal que con la reacción prácticamente total del acetato de vinilo existente en esta parte del producto de reacción, se forma la cantidad de acetaldehído que es necesaria para la preparación de la cantidad de ácido acético requerida para la reacción con etileno.

15. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el oxígeno disuelto en el producto líquido de la reacción de etileno, se elimina antes de someterse el producto al tratamiento posterior.

20. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque del producto del tratamiento posterior se separa el acetaldehído y entonces se le acomete a la oxidación para formar

30.



ácido acético.

5. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque al producto de reacción líquido se agrega agua antes del tratamiento posterior.

7ª.- Procedimiento para la producción de acetato de vinilo; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de once hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid.

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT..

10 OCT. 1969

JONCE MEDO Y MODEL
Firmado E. Hernández