

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C 07 _____
SUBCLASE C _____

21 MAYO



389618

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para purificar acetato de vinilo

=====

Solicitante:

NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION,
entidad norteamericana, residente en: 99 Park
Avenue, New York City, New York. EE. UU. de A.

=====

5.

Esta invención se relaciona en general con un procedimiento de purificación de acetato de vinilo mediante destilación del mismo en presencia de un compuesto activo que contiene hidrógeno para reducir el contenido en acetato de eti-



lo del acetato de vinilo. Más particularmente, la invención corresponde a la purificación de acetato de vinilo mediante un procedimiento de destilación perfeccionado en el que se usan compuestos hidroxilos aromáticos, alifáticos o alicíclicos como disolventes extractivos, con un control crítico de las temperaturas en el fondo de una torre de destilación extractiva.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Entre los problemas de producción relacionados con procedimientos de fabricación de acetato de vinilo a escala comercial, figura la purificación del acetato de vinilo crudo, particularmente la reducción de la proporción de acetato de etilo en el acetato de vinilo producto crudo a unas pocas partes por millón en peso, tal como se requiere para su empleo en polímeros. Por ejemplo, en procedimientos de producción de acetato de vinilo a través de la reacción catalítica de etileno, oxígeno y ácido acético pasados en contacto con paladio ó con un catalizador que lo contenga, el acetato de vinilo crudo producido contiene apreciables proporciones de acetato de etilo, que preferiblemente deberán separarse sustancialmente antes del uso del acetato de vinilo, como monómero en la polimerización ó copolimerización a polímeros vinílicos. Tal procedimiento de síntesis del acetato de vinilo se describe en la Patente Estadounidense nº 3.190912 y el acetato vinílico crudo producido en tal procedimiento ha resultado contener hasta 5000 ppm (partes por millón) y generalmente de 500 a 2500 ppm, aproxi-



madamente de acetato de etilo.

- La separación particular entre acetato de vinilo y acetato de etilo es un problema difícil por que determinadas especificaciones para la polimerización exigen un contenido máximo de acetato de etilo de 100 ppm y preferiblemente de 50 ppm. Tan bajo nivel de impureza no es fácil de conseguir mediante destilación normal, aún cuando el grueso de los componentes sea fácilmente separable, siendo incluso un reto mayor, por cuanto que la volatilidad relativa de los componentes se aproxima a la unidad (los valores de volatilidad relativa del acetato de vinilo respecto al acetato de etilo están comprendidos entre 1,1 y 1,2). Para sistemas de sustancias similares, tales como ésteres alifáticos en éste caso, la volatilidad relativa es función de la diferencia de los puntos de ebullición (77.15°C para el acetato de etilo y 72.5°C para el acetato de vinilo).
- Entre los métodos que se han intentado, se ha empleado la destilación fraccionada convencional. Sin embargo, a fin de efectuar la separación y purificación efectivas requeridas para reducir la proporción de acetato de etilo en el acetato de vinilo al bajo nivel deseado, se requieren más de cien bandejas teóricas en el equipo de la torre de destilación. Como resultado de las dificultades encontradas, se estudió la técnica de destilación extractiva. Para facilitar la separación, es necesario encontrar un disolvente de características adecuadas, de manera que aquel altere las presiones de vapor parciales de los líquidos a se-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



5. parar; es decir, la volatilidad relativa de los dos líquidos pasa a un valor apreciablemente diferente de la unidad. Se requieren entonces menos bandejas en la torre de destilación y menores relaciones de reflujo para efectuar la purificación por destilación extractiva.

10. La concentración de acetato de etilo en acetato de vinilo realizada por el etileno mediante procedimientos catalíticos conocidos, puede variar entre 500 y 2500 ppm (0,05 y 0,25%) en peso, ó más. Pueden hallarse presentes otras impurezas en proporciones variables.

15. Es muy deseable purificar dicho acetato de vinilo crudo a un producto dotado de un contenido apreciablemente menor. Un problema que se presenta en operaciones industriales y a menor escala es la separación de proporciones apreciables de acetato de etilo, de concentraciones en acetato de vinilo del 50% ó incluso superiores.

20. En cualquier caso, una solución práctica es una separación o purificación mediante un procedimiento de destilación extractiva. Para una operación comercial, además de una torre de destilación extractiva para la separación de acetatos purificadores, es deseable también una torre de recuperación de disolvente para separar sustancialmente los acetatos del disolvente antes de que éste sea reciclado para su reutilización en la torre de destilación extractiva.

25. Se ha descubierto ahora que mediante el uso de un procedimiento de destilación extractiva y

30.

389618

- 5 -



21 MAR 1977

- selectiva, es posible purificar acetato de vinilo reduciendo la proporción de acetato de etilo a los bajos niveles deseados. La presente invención se relaciona con un procedimiento para incrementar la pureza de acetato de vinilo mediante reducción de su contenido en acetato de etilo, que incluye la destilación de acetato de vinilo en presencia de un compuesto activo que contenga hidrógeno y que posea la capacidad de alterar, durante la destilación, la volatilidad relativa del acetato vinílico respecto al acetato de etilo por lo menos a 1,5 aproximadamente, y la recuperación del acetato de vinilo con un reducido contenido en acetato de etilo.
- 5.
- 10.

- La presente invención se relaciona también con la introducción de acetato de vinilo crudo en un punto intermedio de una columna de destilación, la introducción de un compuesto activo que contenga hidrógeno, y que posea la capacidad de alterar las volatilidades relativas del acetato de vinilo y el acetato de etilo, en dicha columna por un punto situado encima del punto de entrada del acetato de vinilo, la recuperación de acetato de vinilo de una porción superior de la columna y una corriente de acetato de etilo compuesto activo conteniendo hidrógeno de una porción inferior de dicha columna y el mantenimiento de la porción inferior ó cola de la misma a una temperatura inferior a 160°C.
- 15.
- 20.
- 25.

- Se ha descubierto además la posibilidad de obtener ventajas inesperadas y altamente deseables en el procedimiento de destilación extractiva mediante
- 30.



- reciclo a la sección inferior de la columna de una porción de la corriente de acetato de etilo compuesto activo conteniendo hidrógeno, recuperada de dicha columna. Bajo condiciones ordinarias de destilación extractiva, si se prolonga el calentamiento y las temperaturas de la cola exceden de 160°C aproximadamente, se producirá una transesterificación entre el acetato de vinílico y el fenol, con producción de acetaldehído y acetato de fenilo. Surgen problemas de la necesidad de emplear tratamientos de separación y purificación especiales. En consecuencia, un importante aspecto de ésta invención consiste en el descubrimiento de la posibilidad de reducir al mínimo reacciones secundarias indeseables y la formación de subproductos durante la destilación extractiva, mediante reciclaje de acetato de etilo a la porción inferior de la columna de destilación.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los disolventes extractivos utilizables en la presente invención son cualesquiera compuestos activos adecuados que contengan hidrógeno y que posean la capacidad de alterar, durante la destilación, la volatilidad relativa del acetato de vinilo respecto al acetato de etilo a 1,5 aproximadamente, por lo menos. Los compuestos activos con contenido de hidrógeno no deberán obstaculizar, por supuesto, el procedimiento de destilación causando indeseables reacciones secundarias ó formación de subproductos. Generalmente, el compuesto activo de contenido en hidrógeno y adecuado para la presente invención tendrá de 2 a 18 átomos de carbono. Los compuestos activos
- 20.
- 25.
- 30.



- con contenido de hidrógeno empleados en la presente invención incluyen aminas, amidas, compuestos aromáticos, alifáticos ó alicíclicos que contienen hidroxilos, tales como alcoholes, glicoles y fenoles. Especialmente deseables son los compuestos aromáticos, alifáticos y alicíclicos que contienen hidroxilos, en los que los grupos hidroxilos están fijados directamente a la estructura anular en los compuestos aromáticos y alicíclicos y a la cadena de carbono en los compuestos alifáticos. Compuestos particularmente deseables son los fenoles, tales como fenol, m-cresol, ó-cresol ó mezclas de ellos, siendo especialmente preferido el fenol. Algunos otros ejemplos específicos de compuestos activos adicionales que contienen hidrógeno son el xilenol, naftol, n-butanol, alcohol t-amilo, 2-etilhexanol, ciclohexanol, alcohol fenetílico, etilén glicol, glicoles isosebásicos C₁₀, anilina y formamida.

- Para funcionar como disolvente selectivo satisfactorio, la volatilidad relativa del acetato de vinilo respecto al acetato de etilo en presencia del compuesto seleccionado deberá ser por lo menos de 1,5, en las condiciones de concentración y operación para la destilación. Este valor de volatilidad relativa es el aspecto limitador para seleccionar el compuesto activo con contenido en hidrógeno más útil como disolvente extractivo.

- Además de la inesperada ventaja de unas buenas volatilidades relativas para los acetatos, la destilación extractiva en la que se usan los compuestos



- hidroxilos aromáticos ha resultado poseer otras importantes ventajas. El fenol es un efectivo inhibidor de polimerización del acetato de vinilo. Por consiguiente, como aspecto adicional, a las elevadas concentraciones de fenol usadas en la mayoría de las operaciones de destilación extractiva modificadas, no se produce formación de proporciones apreciables de acetato de polivinilo. Esto tiene por resultado un reducido mantenimiento y una mayor eficiencia de la columna de destilación. El uso de inhibidores, tales como hidroquinona, durante la purificación del acetato de vinilo, puede evitarse también ó reducirse sustancialmente. Además, la presencia de fenol permite almacenar el acetato de vinilo durante períodos mayores sin riesgo de polimerización.
- 5.
- 10.
- 15.

- Aunque cabría esperar que pequeñísimas proporciones de fenol (10 ppm) que puedan hallarse presentes en el acetato de vinílico producido obstaculicen los procedimientos comerciales de polimerización, los ensayos han demostrado que ésto no ocurre. Operaciones de copolimerización efectuadas sobre acetato de vinilo que contiene 10 y 100 ppm de fenol no muestran diferencias apreciables cuando se comparan con la copolimerización de acetato de vinilo libre de fenol, en cuanto a una polimerización satisfactoria, ó a la calidad de los productos obtenidos.
- 20.
- 25.

- Otra ventaja inesperada es la de que el fenol suspende ó disuelve a ciertos polímeros y otras impurezas de elevado punto de ebullición en las torres extractivas ó de recuperación, contribuyendo así a man
- 30.



5. tener limpias y sin atascos las bandejas para operaciones de destilación más eficientes. Tales impurezas se separan fácilmente del fenol por medios convencionales para mantener la pureza del disolvente de reciclo.

10. Mediante la práctica de ésta invención se obtiene una serie de ventajas inesperadas. Una de las más importantes es la de que la operación de separación y purificación considerada por el procedimiento de la invención puede efectuarse sin apreciable polimerización del acetato de vinilo. Usando ésta operación de purificación puede obtenerse un acetato vinílico de elevada pureza con un contenido de 50 a 100 ppm de acetato de etilo.

15. Para describir el procedimiento de la invención con mayor detalle, se dirá que se ha observado que los compuestos activos que contienen hidrógeno funcionan como disolventes extractivos para incrementar la volatilidad relativa del acetato de vinilo sobre el acetato de etilo en mezclas en solución líquida. Tal incremento es función de las concentraciones de los componentes y de la temperatura. Sin un disolvente extractivo, las soluciones de acetato de vinilo y acetato de etilo tienen volatilidades relativas de 1,1 a 1,2 a temperaturas de ebullición bajo presión atmosférica de 70 a 78°C aproximadamente. Cuando los acetatos se disuelven en fenol, las volatilidades relativas del acetato de vinilo respecto al acetato de etilo aumentan a 1,3 aproximadamente con una concentración del 20% de

20.

25.

30.



fenol y a 2,3 con una concentración del 90% de fenol, a temperaturas de ebullición, bajo presión atmosférica, de unos 85 a 160°C, respectivamente.

5. A temperaturas de ebullición, bajo una presión inferior a la atmosférica, las volatilidades relativas son superiores. Así, para una solución de una concentración del 90% de fenol a una temperatura de 72°C por ejemplo, apreciablemente inferior a su temperatura de ebullición a presión atmosférica, las volatilidades relativas del acetato de vinilo respecto al acetato de etilo serían aproximadamente de 3. La destilación de tales soluciones de elevada concentración fenólica a aquellas temperaturas inferiores requiere una operación al vacío, de ordinario no práctica en una producción comercial.
- 10.
- 15.

En condiciones de operación y concentraciones semejantes, los cresoles y xilenoles y sus mezclas con fenol dan en general volatilidades relativas del acetato de vinilo bajos respecto al acetato de etilo que cuando se usa solo fenol como disolvente extractivo.

- 20.
25. Generalmente, el disolvente extractivo se usa en concentraciones en peso del 20 al 90% aproximadamente, y preferiblemente del 30 al 75%, basado en el peso de la alimentación de acetato de vinilo, en mezclas líquidas con acetatos para la separación y purificación mediante destilación extractiva.

30. En una operación típica en la que se usa el procedimiento de la invención, se vaporiza una alimentación de acetato de vinilo, que contiene approxi



- madamente 1675 ppm de acetato de etilo, mediante cambio térmico con disolvente de reciclado (y de reposición), y se introduce en una torre de destilación extractiva por un punto intermedio de la columna. El disolvente extractivo se introduce por un punto situado encima de la entrada de los acetatos. La alimentación de acetato vaporizado fluye hacia arriba por la torre de destilación extractiva a contracorriente con un líquido formado por el disolvente y el reflujo, siendo el total de ambos aproximadamente tres veces el peso de la alimentación de acetato. En su flujo a través de la sección extractiva, el vapor de acetato de vinilo se reduce en cuanto a su contenido en acetato de etilo. Por encima del nivel de alimentación del disolvente, se separa la porción principal de éste del vapor de acetato de vinilo, que pasa al condensador para su licuación.
- 5.
- 10.
- 15.

- Desde el punto de vista funcional práctico, para efectuar la purificación de la manera preferida con temperaturas inferiores y una adecuada concentración de acetato en la sección inferior de la torre de destilación extractiva, es preferible emplear una operación de reciclado de un recalentador o cambiador de calor y devolviéndola. En general, la temperatura en la sección inferior de la columna de destilación no deberá exceder de unos 160°C y preferiblemente deberá ser del orden de 120 a 140°C aproximadamente. La concentración de acetato de etilo es generalmente del orden del 30 al 60% en peso aproximadamente. También pueden conseguirse temperaturas
- 20.
- 25.
- 30.



21 MAYO 1971

inferiores en las colas de la columna de destilación mediante vacío, aunque los costos de la destilación al vacío pueden representar un obstáculo económico.

5. La invención se ilustrará con mayor detalle mediante los ejemplos y versión más específicos ofrecidos a continuación.

EJEMPLO -1-

10. (A) Para establecer la influencia de los compuestos hidroxilos aromáticos sobre la volatilidad relativa del acetato de etilo - acetato de vinilo, se empleó un estudio del tipo de equilibrio simple. Se colocó en un matraz de Erlenmeyer de 25 ml una mezcla del disolvente seleccionado, acetato de vinilo y acetato de etilo de una composición determinada (ordinariamente, 90% - 5% - 5% en volumen), cuyo matraz se cubrió con una tapa de suero. Se sumergió éste matraz en una bombona de agua calentada mediante una chapa caliente. Se dejó alcanzar a la mezcla su estado de equilibrio a una temperatura fija, por ejemplo de 72°C ó superior.
- 15.
- 20.

25. Al cabo de unos 10 minutos, se retiró una muestra del vapor con una jeringa hermética a los gases. Se introdujo inmediatamente la muestra en la abertura de inyección de un cromatografo gas-líquido capaz de resolver la mezcla de los dos acetatos. Luego se retiró una muestra del líquido del matraz introduciendo la aguja de una jeringa ordinaria de 10 microlitros a través de la tapa de suero y en el líquido. Esta muestra se analizó también en el cromatografo gas-líquido.
- 30.

389618

- 13 -

21 MAYO



- Las proporciones relativas de los dos ésteres en cada muestra se supusieron proporcionales a las áreas de sus curvas características, medidas por un integrador de disco fijado al potenciómetro registrador del cromatografo. La relación entre la concentración de acetato de vinilo y acetato de etilo en la fase gaseosa, así como en la fase líquida de las mezclas en equilibrio, pudo determinarse por consiguiente.
- 5.
10. La relación entre acetato de vinilo y acetato de etilo en la fase vapor, dividida por la correspondiente relación en la fase líquida, da la volatilidad relativa. La eficacia de los disolventes seleccionados se determina mediante el grado de desviación respecto a la unidad, de la volatilidad relativa. Los compuestos orgánicos aquí descritos, cuando se usan como disolventes, produjeron en la mezcla de acetatos una desviación de la volatilidad relativa, respecto a la unidad, superior a la mezcla de acetatos correspondiente cuando no se empleó disolvente.
- 15.
20. Usando el procedimiento anteriormente descrito, se determinó la volatilidad relativa del par acetato de vinilo - acetato de etilo empleando un 5 % de cada uno de los dos ésteres y un 90 % de disolvente.
25. a 70-75°C para los diversos disolventes enumerados en la Tabla I siguiente. Sin embargo, debe entenderse que éstas volatilidades relativas corresponden a bajas temperaturas y solamente son de valor para tamizar, siendo demasiado elevadas para operaciones normales.



T A B L A I

Efecto de varios disolventes sobre la volatilidad
relative de las mezclas de acetato de vinilo

5% de cada éster por 90% de disolvente a 70-75°C)

	<u>Disolvente</u>	<u>Volatilidad relative</u>
	Fenol	2.3
	o-Cresol	2.9
5.	M-cresol	2.7
	n-butanol	2.3
	Alcohol t-amilico	2.1
	2-etil-hexenol	2.1
	Ciclohexenol	2.0
10.	Glicoles isosebácicos C ₁₀	2.0
	Anilina	1.9
	Alcohol fenetilico	1.8
	Etilenglicol	1.8
	Propilenglicol	1.7
15.	Alcohol caprílico	1.7
	Formamida	1.6

De semejante manera a la descrita anteriormente, se efectuaron estudios de equilibrio sobre otros tipos de disolventes para determinar si serian utiles como disolventes extráctivos para separar acetato de vinilo de acetato de etilo. Los resultados se muestran en la Tabla II siguiente y demuestran que estos disolventes tienen valores de volatilidad relative inferiores a 1,5 y serian insatisfactorios para su empleo en el procedimiento de esta invención.

25.



T A B L A II

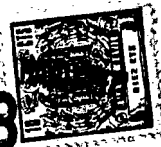
Disolvente	Volatilidad relativa
Anisol	1.4
Nonano	1.4
Etilcellosolve	1.3
Metilcellosolve	1.3
Piridina	1.3
Fosfito trifenílico	1.3
Xileno	1.3

- Se empleo un alambique de equilibrio vapor-líquido del tipo Gillespie dinámico para obtener datos destinados al cálculo de las volatilidades relativas del sistema acetato de vinilo - acetato de etilo - fenol. El alambique constaba de un hervidor de 142 ml con una llave de paso en el fondo, una bomba Cottrell para elevar el líquido caliente y el vapor, una cámara de separación del líquido y el vapor, un condensador y una trampa para condensados, con una llave de paso para muestreo, y correspondientes conductos de retorno para el líquido y vapor condensado al fondo del hervidor. Se situo un segundo condensador sobre la trampa de condensados. Se empleó un termómetro graduado a 0,1°C para medir la temperatura del líquido caliente y del vapor procedentes de la bomba Cottrell. El hervidor, la bomba y el alojamiento del termómetro se aislaron con lana de vidrio y lámina de aluminio. La trampa para condensados era de 2,5 ml. El hervidor estaba envuelto en alambre de plomo aislado para aparatos a elevadas temperaturas, de Chromel A de calibre 28. Así, se puso un especial cuidado en proporcionar suficiente calor en el fondo del hervidor, por
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.



donde penetra el líquido refluído, frío, y alrededor de la llave de paso.

- Para efectuar una operación típica, el alambique se lleno parcialmente de mezclas de alimentación de composición conocida y se calentó a fin de mantener un ritmo firme de bombeo de líquido y vapor a través de la bomba Cottrell. Se ajustó el nivel del líquido de manera que se mantuviese una suave fluctuación del condensado de vapor en la parte superior de un tubo capilar incorporado en el conducto de retorno. Se agregó material adicional, en la medida necesaria, directamente al interior de la trampa para condensados. Para experimentos a presión reducida, se añadió material de alimentación extra a través de un embudo cuentagotas situado en el condensador superior, ó succionado al interior de la trampa para condensados a través de la llave de paso. Este último método era preferible, puesto que una alimentación de elevado contenido fenólico se solidificaría y se alojaría en el condensador frío. Después de ajustarse el nivel (unos 5 minutos), se refluieron los materiales durante 15 minutos, se interrumpió el calor y se muestreó el condensador de vapor en la trampa y en el hervidor.
- Se analizaron muestras mediante un cromatógrafo gas-líquido (GLC), F. & M. Scientific, modelo 700 estaba equipado con un programador de temperaturas, modelo 240, y con un registrador Brown provisto de un integrador de disco para medir las áreas de máximos. La columna era un tubo de cobre de 3,10 milímetros de diámetro por 2,134 m de longitud, con un 10% de 2,6-dicc-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



5. tadecil-p-cresol (EK) y Gas-Chron Q de 60-80 mallas (producto de Applied Science Lab). Para el análisis, la columna se ajustó inicialmente a 40°C para la elución de los acetatos de vinilo y etilo, programándose luego para elevar la temperatura a razón de 10°C por minuto y mantenerla a 125°C para la elución de acetato de fenilo y fenol, en caso de hallarse presentes. Otros ajustes fueron los siguientes: detector é inyector, 210°C; corriente de filamento del detector, 225 ma; y helio a 40 ml/minuto. Bajo éstas condiciones, se observaron los siguientes tiempos de elucion:

- 10.
- (1.- Acetaldehido) 0.5 minutos
 - (2.- Tolueno) 9 minutos
 - 15. (3.- Acetato de vinilo) 2,4 minutos
 - (4.- Fenol) 14 minutos
 - (5.- Acetato de etilo) 4.0 minutos
 - (6.- Acetato de fenilo) 17 minutos.

20. La respuesta instrumental se determinó mediante una serie de mezclas conocidas dotadas de una gama de valores con tolueno como patrón interno. Los factores se calcularon relacionando la respuesta del detector registrada y la composición en peso.

25. Las volatilidades relativas de los diversos componentes se calcularon a partir de los datos de equilibrio. Los obtenidos a presión atmosférica se indican en la Tabla III, en orden de temperatura decreciente. Por encima de 140°C, se observó la formación de acetato de fenilo y acetaldehído y se analizó cuantitativamente en las muestras de líquido y vapor. En

30.



todas las operaciones, las mezclas se refluyeron a temperaturas de equilibrio durante 15 minutos, salvo en la operacion efectuada a 158,3°C, en la que el reflujo se efectuó durante 60 minutos. La designacion

5. (a) $\alpha_{1,2}$ es la volatilidad relativa del acetato de vinilo respecto al acetato de etilo, $\alpha_{1,3}$ es la volatilidad relativa del acetato de vinilo respecto al fenol y $\alpha_{2,3}$ es la volatilidad relativa del acetato de etilo respecto al fenol; y (b) indica que se observó la reacción de transesterificación indeseable.
- 10.

389618



389618

TABLE III

Volatilidades relativas a presión atmosférica (740-760 mm)

Temperature °C.	Concentración equili- brio líquido y peso		Concentración quili- brio vapor y peso		Volatilidad relative		
	Acetato de vinilo	Fenol	Acetato de vinilo	Fenol	α 1,2 (a)	α 1,3 (a)	α 2,3 (a)
168.7	1.6	96.3 (b)	18.2	11.6	1.86	16.1	8.6
165.4	5.5	93.4 (b)	30.7	2.3	1.40	7.8	5.5
163.6	0	90.5	0	35.4	---	---	5.2
158.3	3.5	90.5 (b)	29.3	18.1	2.32	15.9	6.9
154.2	8.3	91.2 (b)	46.4	0	---	9.7	---
149.2	0	81.2	0	66.4	---	---	8.6
142.3	9.3	80.7 (b)	51.2	24.8	2.16	18.9	8.7
141.1	16.1	83.7 (b)	74.8	0	---	15.5	---
125.9	.9	68.8	5.1	86.6	2.02	48.0	23.7
117.9	17.4	65.8	61.1	30.3	1.95	26.8	13.8
111.8	32.8	66.2	91.6	.9	2.11	29.0	13.7
108.0	1.0	52.2	3.2	93.1	1.66	46.5	28.1
101.5	24.0	52.3	61.5	35.5	1.71	44.5	26.0
97.0	45.2	53.5	95.8	1.5	1.82	42.3	23.2
92.3	1.0	36.4	2.5	96.4	1.54	80.6	52.4
89.1	32.5	36.3	60.7	37.9	1.53	47.0	30.7
89.0	1.1	32.3	2.2	96.9	1.48	81.9	55.3
85.7	34.8	31.5	59.9	39.3	1.48	47.0	47.0
82.9	58.4	40.6	97.9	.8	1.71	56.6	33.1
82.9	1.1	20.6	2.1	96.9	1.49	37.3	25.0
82.4	67.4	31.6	98.1	.9	1.52	47.8	31.5
79.9	41.2	20.2	57.7	41.7	1.30	51.4	39.7
78.0	80.4	18.6	98.7	1.0	1.23	65.3	53.2
73.9	70.3	25.0	77.2	22.8	1.21	---	---
72.3	78.8	4.7	85.6	14.4	1.24	---	---

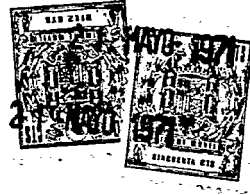
389618

TABLE III

Volatilidades relativas a presión atmosférica (

Temperature °C.	Concentración equili- brio líquido % peso			Concentración equili- brio vapor % peso		Feno
	Acetato de vinilo	Acetato de etilo	Fenol	Acetato de vinilo	Acetato de etilo	
168.7	1.6	1.9	96.3 (b)	18.2	11.6	69.9 (
165.4	5.5	.6	93.4 (b)	30.7	2.3	66.5 (
163.6	0.	9.5	90.5	0	35.4	64.6
158.3	3.5	4.9	90.5 (b)	29.3	18.1	49.1 (
154.2	8.3	0	91.2 (b)	46.4	0	52.8 (
149.2	0	18.8	81.2	0	66.4	33.6
142.3	9.3	9.7	80.7 (b)	51.2	24.8	23.7 (
141.1	16.1	0	83.7 (b)	74.8	0	25.1 (
125.9	.9	30.3	68.8	5.1	86.6	8.3
117.9	17.4	16.8	65.8	61.1	30.3	8.6
111.8	32.8	1.0	66.2	91.6	.9	7.5
108.0	1.0	46.8	52.2	3.2	93.1	3.7
101.5	24.0	23.7	52.3	61.5	35.5	3.0
97.0	45.2	1.3	53.5	95.8	1.5	2.7
92.3	1.0	62.6	36.4	2.5	96.4	1.1
89.1	32.5	31.2	36.3	60.7	37.9	1.4
89.0	1.1	66.6	32.3	2.2	96.9	.9
85.7	34.8	33.7	31.5	59.9	39.3	.8
85.7	58.4	1.0	40.6	97.9	.9	1.2
82.9	1.1	78.3	20.6	2.1	96.9	1.0
82.4	67.4	1.0	31.6	98.1	.9	1.0
79.9	41.2	38.6	20.2	57.7	41.7	.6
78.0	80.4	1.0	18.6	98.7	1.0	.3
73.9	70.3	25.0	4.7	77.2	22.8	.0
72.3	78.8	16.3	4.9	85.6	14.4	.0

389618



América (740-760 mm)

No de	Fenol	Volatilidad relativa		
		$\alpha_{1,2}$ (a)	$\alpha_{1,3}$ (a)	$\alpha_{2,3}$ (a)
	69.9 (b)	1.86	16.1	8.6
	66.5 (b)	1.40	7.8	5.5
	64.6	—	—	5.2
	49.1 (b)	2.32	15.9	6.9
	52.8 (b)	—	9.7	—
	33.6	—	—	8.6
	23.7 (b)	2.16	18.9	8.7
	25.1 (b)	—	15.5	—
	8.3	2.02	48.0	23.7
	8.6	1.95	26.8	13.8
	7.5	2.11	29.0	13.7
	3.7	1.66	46.5	28.1
	3.0	1.71	44.5	26.0
	2.7	1.82	42.3	23.2
	1.1	1.54	80.6	52.4
	1.4	1.53	47.0	30.7
	.9	1.48	81.9	55.3
	.8	1.48	69.6	47.0
	1.2	1.71	56.6	33.1
	1.0	1.49	37.3	25.0
	1.0	1.52	47.8	31.5
	.6	1.30	51.4	39.7
	.3	1.23	65.3	53.2
	.0	1.21	—	—
	.0	1.24	—	—

(D) El ritmo de formación de acetato de fenilo se midió calentando a reflujo total, una mezcla de acetato de vinilo, acetato de etilo y fenol, de conocida concentración, bajo N_2 . Se retiraron muestras a intervalos, se analizaron mediante cromatografía gas-líquido para acetato de fenilo y por constante de ritmo de segundo orden para su formación calculada. Los resultados se indican en la siguiente Tabla IV, señalándose tanto el porcentaje de acetato de fenilo en solución después de una hora como la calculada constante del ritmo de segundo orden como moles $^{-1}$ minuto $^{-1}$ a la temperatura señalada.

T A B L A IV

Velocidad de transesterificación

Composición de cambio en porcentaje en peso

Acetato de vinilo	Acetato de etilo	Fenol	Temperatura reflujo $^{\circ}C$	Acetato de fenilo en 60 minutos % en peso en solución	Constante de velocidad de segundo orden en l/(moles) (minuto)
0,53	39.5	59.9	123	< 0.1	.00042
0.97	39.2	59.8	124	< 0.1	.00047
2.1	38.0	59.0	124	< 0.1	.00017
5.0	35.1	59.9	121	< 0.1	.00024
25.2	0	74.8	128	0.1	.00012
10.2	0	90.8	157	1.37	.0021
2.1	0	97.9	178	.67	.0032

- 21 -
389618



EJEMPLO -2-

- El procedimiento de la invención se ilustra adicionalmente mediante la descripción de una versión ofrecida seguidamente, que ha de considerarse con relación a la figura 1, que es una indicación esquemática de operaciones sucesivas. Se suministra una alimentación de acetato compuesta de 28 35 kilos por hora aproximadamente de acetato de vinilo que contiene unos 4,5 kilos por hora de acetato de etilo, mediante el conducto 1 de alimentación de acetato y a través del cambiador de calor 2 y del conducto de entrada 3, por un punto medio de la torre de destilación extractiva 5. Esta torre, que tiene de 40 a 70 bandejas, se mantiene a 74°C encima, a 99°C en la sección superior y a 127°C en el fondo. Se suministra una alimentación fenólica, constituida por fenol recuperado de reciclaje, por el conducto 13, y fenol de reposición por el conducto 12, a través de los conductos 6 y 4 y del cambiador de calor 2, a la porción superior de la torre extractiva 5. Esta alimentación fenólica consta aproximadamente de 8.550 kilos por hora de fenol que contienen menos de 15 ppm de acetato etílico. El fenol se introduce en la torre 5 a un nivel bastante por encima de la bandeja de alimentación de acetato.

Se retira una corriente por arriba de la torre 5 a través del conducto 7 y se pasa al condensador 8. El condensado resultante se pasa a través del conducto 9 y desde él, como reflujo a través del conducto 10 hacia la parte superior de la torre de destilación extractiva 5, o como acetato de vinilo



- reducido a través del conducto 11. Esta corriente de acetato vinílico reducido consta aproximadamente de 2835 kilos por hora de acetato de vinilo purificado que contiene 10 ppm de acetato de etilo y 10 ppm de fenol. Se retira de la torre 5 una corriente inferior a través del conducto 14 y mediante la bomba 15 y se pasa una parte por el conducto 17, el hervidor 18 y el conducto 19, a la porción inferior de la torre 5 como corriente de recicló, para reducir las temperaturas en las porciones inferiores de la torre y controlar la concentración de acetatos en la corriente inferior. El resto de la corriente de fondos, consistente en unos 27 kilos por hora de acetato de vinilo, 7,200 kilos por hora de acetato etílico y 8.550 kilos por hora de fenol, se pasa a través del conducto 20 al punto medio de la torre 21 de recuperación de fenol, que tiene aproximadamente de 20 a 30 bandejas. Esta torre se mantiene a 77°C encima, a 88°C en la porción superior, a 127°C en la porción media y a 127°C en el fondo. Se retira una corriente superior a través del conducto 22 y se pasa al condensador 23. El condensado precedente del condensador 23 se pasa a través del conducto 24 y desde él, mediante el conducto 25, como reflujo, a la porción superior de la torre 21, o como corriente de descarga de fenol - acetatos a través del conducto 26, conteniendo aproximadamente 2.25 kilos por hora de acetato de vinilo, 4,5 kilos por hora de acetato de etilo y 0,18 kilos por hora de fenol. Desde el fondo de la torre 21 se retira, a través del conducto 27, una
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- corriente de fondo a la bomba 28 y se pasa una parte a través del conducto 29, del rehervidor 30 y del conducto 31, volviendo a la porción inferior de la torre 21. El resto se pasa por los conductos 13 y 6 a través del cambiador de calor, 2 y por el conducto 4 de alimentación de fenol, como fenol de recicló, a la torre 5. Se retira de una sección superior de la torre 21 una corriente de recicló de vapor que contiene aproximadamente 63 libras por hora de acetato vinílico, 6,200 kilos por hora de acetato de etilo y 2,146'5 kilos por hora de fenol, y se pasa a través del conducto 32 a la porción inferior de la torre 5.

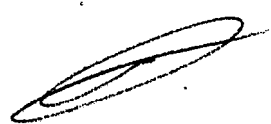
N O T A

15. 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 se refiere a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica con fecha 26 de marzo de 1970 N° 22.960 - 23.045 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: Procedimiento para purificar acetato de vinilo; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para purificar acetato de vinilo mediante reducción de su contenido en ace-

389618



5. tato de etilo, caracterizado porque comprende destilar el acetato de vinilo en presencia de un compuesto activo que contenga hidrógeno y que posea la capacidad de alterar, durante la destilación, la volatilidad relativa del acetato de vinilo respecto al acetato de etilo por lo menos a 1,5 aproximadamente, y recuperar acetato de vinilo con un contenido reducido en acetato de etilo.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende introducir acetato de vinilo en una columna de destilación por un punto intermedio de la misma e introducir el compuesto activo que contiene hidrógeno en la columna por un punto situado por encima del punto de entrada del acetato de vinilo, recuperándose acetato de vinilo de una porción de cabeza de la columna y acetato de etilo compuesto activo que contiene hidrógeno, de una porción de cola de la misma.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la porción de cola de la columna de destilación se mantiene a una temperatura inferior a 160°C aproximadamente.
20. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizado porque se recicla a la porción de cola de la columna una porción del acetato etílico compuesto activo que contiene hidrógeno recuperado.
25. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el compuesto activo que contiene hidrógeno se encuentra pre-
- 30.





sente en una proporción del 20 al 98% en peso, basado en el peso del acetato de vinilo.

5. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el compuesto activo que contiene hidrógeno contiene de 2 a 18 átomos de carbono.

10. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el compuesto activo que contiene hidrógeno se elige de entre un compuesto aromático, alifático ó alicíclico que contiene hidroxilo.

15. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el compuesto aromático, alifático ó alicíclico que contiene hidroxilo, los grupos hidroxilos están fijados directamente a la estructura anular en los compuestos aromáticos y alifáticos y a la cadena de carbono en los compuestos alifáticos.

20. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el compuesto activo que contiene hidrógeno se elige de entre fenol, ó-cresol, m-cresol ó mezclas de ellos.

25. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se lleva a cabo bajo presión reducida.

30. 11.- Procedimiento para purificar acetato de vinilo; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

389618



Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid.

21 MAYO 1971

NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION.

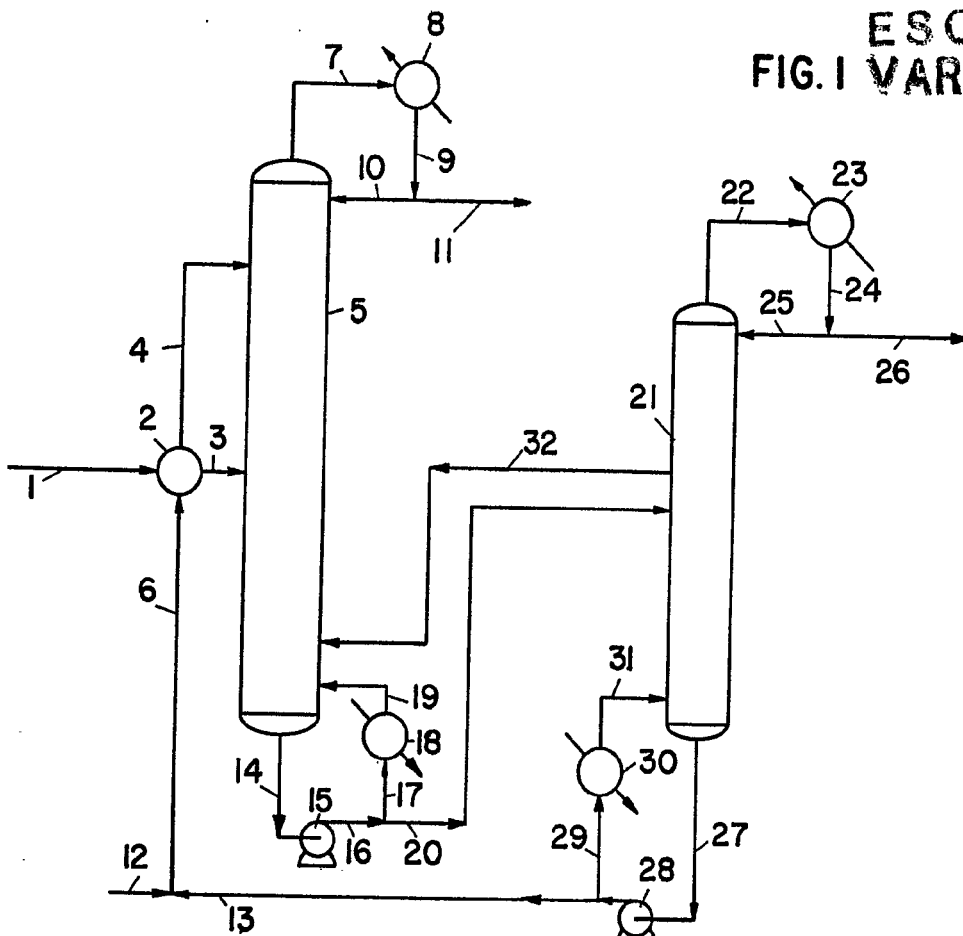
A. GOMEZ ACEBO Y MODEY
c. p. Fernando F. Hernández Balle

389618



389618

ESCALA
FIG. I VARIABLE



21 MAYO 1971

Madrid
S. GOMEZ ALBA Y MODELL
c. p. Firmados E. Hernández Ruiz