

PATENTE DE INVENCION

Case No. 1062 - Spain.

Int. Cl. ^a <u>CO7C</u>

432846

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ACETATOS GLICOLICOS

=====

Solicitante: HALCON INTERNATIONAL INC., entidad norteamericana,
residente en 2 Park Avenue, New York, N.Y. 10016,
EE.UU. de A.

=====

Esta invención se relaciona con la preparación de acetato de compuestos dihidroxi o glicoles bifinales y, más particularmente, se relaciona con un proceso mejorado para producir dichos acetatos glicólicos en una reacción catalítica que implica etileno, ácido acético y oxígeno.

5

Los acetatos glicólicos, que pueden ser monoacetatos o diacetatos, son particularmente unos útiles intermediarios químicos orgánicos así como disolventes extractivos. Los acetatos glicólicos producidos a partir de etileno, por ejemplo, son útiles en la producción de etilenglicol, un producto químico de gran importancia comercial. Ya se han descrito procesos catalíticos para la preparación de acetatos glicólicos, por ejemplo en las Patentes belgas Nos. 738.104 y 738.463. El etilenglicol se puede preparar por hidrólisis de acetato de etilenglicol, como se describe en la Patente belga No. 749.685.

Si bien los procesos conocidos para producir acetatos glicólicos, tales como los descritos en las patentes antes mencionadas, son eficaces para los fines indicados, son susceptibles de una gran mejora desde el punto de vista de una operación óptima, en particular con respecto a la selectividad máxima hacia los productos deseados, con la correspondiente mejora en el rendimiento de producto.

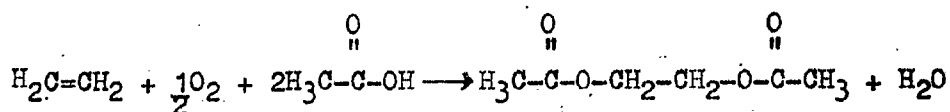
Por lo tanto, un objeto de la invención es proporcionar un proceso mejorado para la preparación de acetatos glicólicos, en el cual se reduce la formación de subproductos y se obtiene un elevado orden de selectividad a productos ésteres.

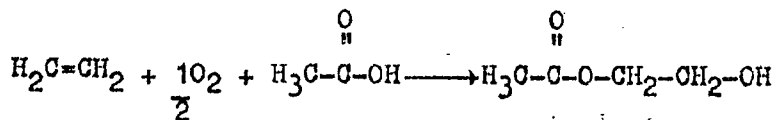
Se ha descubierto que éstos y otros objetos se pueden conseguir suministrando la reacción con cantidades controladas de mitades fórmicas. Más específicamente, el proceso de esta invención contempla el efectuar la reacción entre etileno, ácido acético y oxígeno suministrando una alimentación líquida a la zona de oxidación que ha sido proporcionada con 3 a 10 % en peso, preferiblemente 4 a 8 % en peso, de mitades fórmicas, calculadas como ácido fórmico. Cuando la cantidad de mitades

fórmicas alimentadas al sistema se controla para proporcionar los porcentajes indicados, se ha observado que cantidades incrementadas de los reactantes consumidos en la reacción aparecen como acetatos glicólicos y precursores de glicoles, con lo cual se alcanzan valores de rendimiento deseables. La expresión "mitades fórmicas" intenta incluir el ácido fórmico mismo así como derivados de ácido fórmico que se forman en la reacción de oxidación con la cual se relaciona la invención, especialmente formatos y más particularmente monoformatos y diformatos glicólicos. Las mitades fórmicas que se utilizan para proporcionar los porcentajes antes indicados pueden ser uno o cualquier combinación de tales compuestos que contienen el radical formilo.

El sistema de reacción de esta invención está más particularmente dirigido a la producción de mono y diacetatos de etilenglicol por oxidación, con oxígeno molecular, de etileno en presencia de ácido acético y en presencia de un sistema catalítico que comprende un catión de metal no noble de valencia variable más al menos bromo, cloro, un compuesto que contiene bromo o un compuesto que contiene cloro. Dichos sistemas catalíticos se describen, por ejemplo, en las Patentes USA Nos. 3.668.239 y 3.689.535, Patente británica No.

1.289.535 y Solicitud USA No. de Serie 187.552, presentada el 7 de octubre de 1.971, incorporándose dichas patentes y solicitud con fines de referencia. Las siguientes ecuaciones ilustran las reacciones químicas principales implicadas en el proceso de esta invención:





Las reacciones ilustradas se presentan en fase líquida, dentro de una zona de oxidación que contiene un medio de reacción en fase líquida. Si bien se emplean también etileno y ácido acético como reactantes en la producción de acetato de vinilo y acetaldehído, utilizando catalizadores de metales nobles como se describe, por ejemplo, en la Patente británica 1.216.700 en donde se hace referencia al ácido fórmico, las reacciones de las ecuaciones anteriores son básicamente diferentes de la reacción con la cual se relaciona la patente británica y se conducen en un ambiente catalítico distinto para producir diferentes productos, e implicando un medio de reacción de composición diferente.

El medio de reacción en fase líquida con el cual se relaciona esta invención contiene ácido acético, ácido fórmico, los productos éster de la reacción, precursores de glicoles, subproductos de reacción, incluyendo agua, así como el sistema catalítico de metal no noble empleado, estando presente también etileno disuelto y oxígeno disuelto. Normalmente, el medio de reacción líquido contendrá de 30 a 90 % de ácido acético, de 5 a 60 % en peso de productos de reacción incluyendo diacetato de glicol, monoacetato de glicol, precursores de glicoles y subproductos. El término precursores de glicoles se emplea para definir productos de reacción que, al igual que los acetatos glicólicos, son convertibles a glicol por hidrólisis, o son convertibles en ésteres glicólicos, por ejemplo, reciclando a la zona de reacción o por reacción con un ácido carboxílico, es decir son compuestos que incorporan una mitad glicol.

Dichos precursores incluyen etilenglicol mismo, otros ésteres así como compuestos halogenados, introduciéndose el halógeno en el sistema como componente catalítico. Los precursores halogenados, suponiendo que el halógeno sea bromo, incluyen etilen bromohidrina, acetato de 2-bromoetilo, 1,2-dibromoetano y otros derivados bromados. Además de agua, los productos principales son CO_2 y CO , formándose también cantidades menores de otros compuestos orgánicos, tales como formaldehído, acetaldehído, ácido glicólico, dioxano, acetato de etilo y materiales de elevado punto de ebullición, así como algo de ácido fórmico. Según la invención, es posible incrementar la cantidad de ésteres glicólicos y precursores glicólicos con relación a los subproductos que contienen carbono. En otras palabras, se incrementa la selectividad a ésteres y precursores.

El sistema catalítico estará generalmente presente en una cantidad de 0,1 a 30 % en peso. La reacción se efectúa preferiblemente de modo continuo extrayéndose continuamente de la zona de oxidación una porción del medio de reacción en fase líquida que se procesa para recuperar productos de reacción, reactantes sin convertir y sub-productos, algunos de los cuales se reciclan a la zona de oxidación, como más adelante se explicará. Al mismo tiempo, se introducen continuamente en la zona de reacción etileno, ácido acético y oxígeno junto con los componentes de reciclo. De este modo, la alimentación líquida está compuesta principalmente de ácido acético, por ejemplo 85 a 95 % en peso, pero también comprende los componentes catalíticos disueltos o suspendidos en la misma en cantidades para proporcionar las concentraciones antes indicadas en la zona de reacción, y materiales de reciclo tales como ésteres glicólicos, por ejemplo 1 a 15 % en peso, y materiales de ele-

vado punto de ebullición, por ejemplo 1 a 20 % en peso. El contenido en miradas fórmicas se elige para proporcionar la gama deseada de 3 a 10 % en peso, con preferencia de 4 a 8 % en peso.

5

El gas que contiene oxígeno molecular se puede suministrar en forma concentrada, es decir con un contenido en oxígeno de 85 moles % o más, o se puede suministrar en forma de aire o como aire enriquecido o diluido. El gas que contiene oxígeno y el etileno no tienen porque estar específicamente purificados, pudiendo contener aquellas impurezas normalmente asociados a los mismos. Por ejemplo, el etileno puede contener cantidades normales, por ejemplo de hasta 10 moles %, de etano, y el oxígeno puede contener nitrógeno, argón, etc.

10

15

El ácido acético se puede emplear en cualquier forma comercialmente disponible, incluyendo soluciones acuosas, pero es preferible emplear ácidos acéticos comerciales que no tienen más de 25 % de agua y en especial menos de 15 % de agua, tal como ácido acético al 90-98 % o ácido acético glacial. El ácido acético empleado puede contener también las diversas impurezas orgánicas o inorgánicas asociadas normalmente con las varias formas disponibles en el comercio de este ácido.

20

25

Los sistemas catalíticos, tales como los descritos en las Patentes USA antes mencionadas 3.668.239 y 3.689.535 y Patente británica 1.289.535, combinan un catión de valencia variable con al menos bromo, cloro, un compuesto que contiene bromo o un compuesto que contiene cloro. El catión de valencia variable es telurio, cerio, antimonio, manganeso, vanadio, galio, arsénico, cobalto, cobre, bromo o selenio o mezclas de los anteriores. Estos cationes se pueden suministrar al

30

sistema en su forma elemental y añadirse a la zona de oxidación como un polvo fino o se pueden añadir en cualquier forma que, en solución o suspensión, bajo condiciones de oxidación, proporcionen por lo menos algunos iones solubles. Por ejemplo, la fuente de catión puede ser el carbonato, óxido, hidróxido, bromuro, cloruro, alcóxido inferior (C_1-C_3) (por ejemplo, el metóxido), fenóxido o carboxilato, especialmente los acetatos. En un aspecto preferido, el compuesto que contiene el catión, empleado, puede contener impurezas normalmente asociadas con los compuestos disponibles en el comercio y no es necesario su purificación adicional.

Los sistemas preferidos, cuando se utiliza bromo o un compuesto que contiene bromo, emplean telurio, cerio, antimonio, manganeso o vanadio, siendo los más preferidos el telurio, cerio, antimonio y manganeso. Para utilizarse con cloro o un compuesto que contiene cloro, el sistema catalítico preferido utiliza cerio, manganeso, arsénico, cobalto, cobre, selenio o cromo, siendo los más preferidos el cerio, manganeso, cobalto, cobre y selenio y aún más preferidos el cerio, manganeso y cobalto.

Cuando se desea utilizar un compuesto que contiene bromo o cloro, en la reacción, en lugar del bromo o cloro mismo, se puede utilizar cualquier compuesto capaz, tras oxidación o tras otro medio, de producir iones bromuro o cloruro en solución. Por ejemplo, se puede usar ácidos hidrohálicos (gaseosos o acuosos, con preferencia ácido acuoso concentrado) cualquier haluro de metal tal como bromuros o cloruros de metales alcalinos, alcalinotérreos o pesados (bromuro potásico, cloruro cálcico, bromuro de manganeso y similares), los bromuros o cloruros metálicos correspondientes a los cationes de

valencia variable o compuestos de organocloro y organobromo
tales como trihaluro de alquilo, haluros alifáticos inferiores
(C₁-C₆) (haluro de propilo, haluro de pentilo), haluros
cicloalifáticos inferiores (haluro de ciclohexilo) o dihaluros
5 alifáticos inferiores (dicloroetileno, dibromoetileno), todos
los cuales se consideran como compuestos capaces de producir
aniones bromuro o cloruro. Igualmente se contempla el empleo
de una mezcla de dos o más compuestos productores de halógeno,
conteniendo el mismo o distinto halógeno, así como mezclas en
10 donde el catión del compuesto haluro puede ser igual o distin-
to al catión del otro compuesto metálico empleado. El halógeno
empleado puede contener adecuadamente las impurezas normalmen-
te asociadas con los halógenos disponibles en el comercio y,
en un aspecto preferido de esta invención, se emplean los ma-
15 teriales comercialmente disponibles.

De todos los sistemas catalíticos, el más preferi-
blemente empleado es uno que comprende un catión telurio (sumi-
nistrado a la zona de oxidación en forma elemental en polvo,
el óxido, el carbonato o en cualquier forma o más formas como
20 las anteriormente indicadas) en combinación con una fuente de
bromo.

Los diversos reactantes empleados en la reacción de
oxidación se pueden utilizar eficazmente en una amplia gama de
concentraciones. Las concentraciones mínimas de catalizador,
25 eficaces, dependerán de la temperatura, tiempo de residencia
y del tipo de halógeno, expresado en porcentaje en peso de ha-
lógeno con respecto a la fase líquida total dentro de la zona
de oxidación, y puede ser de 0,01 a 30 % o más, conveniente-
mente de 0,1 a 20 % y especialmente de 0,5 a 10 %, aproximada-
30 mente. La concentración de catión metálico total presente,

expresada en términos de equivalentes de catión por equivalente de halógeno, puede variar adecuadamente de 1:0,01 a 1:100, convenientemente de 1:0,2 a 1:40 y preferiblemente de 1:1 a 1:20, aproximadamente. Las temperaturas mantenidas en la zona de oxidación pueden variar desde unos 50°C al punto de burbujeo de la mezcla de reacción en fase líquida dentro de la zona, prefiriéndose las temperaturas de 90 a 200°C aproximadamente. Las presiones totales dentro de la zona de oxidación pueden ser subatmosféricas, atmosféricas o superatmosféricas, pudiéndose emplear presiones de hasta unos 350 kg/cm² absolutos o más. Normalmente se desean las presiones de 1,05 a 70 kg/cm² absolutos aproximadamente, mientras que en particular se prefieren las presiones de 1,4 a 70 kg/cm² absolutos aproximadamente y especialmente de 3,5 a 49 kg/cm² absolutos aproximadamente.

Si bien se puede variar la relación molar de oxígeno a olefina alimentados al sistema, para facilitar el mantenimiento de la concentración en fase líquida de olefina, la relación molar de oxígeno a olefina no es crítica y, por lo tanto, se puede utilizar cualquier relación adecuada. Por ejemplo, pueden emplearse relaciones tales como 1:1000 a 1:0,001. Desde luego, deberán tomarse las debidas precauciones para evitar la formación de mezclas inflamables.

El tiempo de reacción, es decir el tiempo de residencia dentro del reactor, puede variar ampliamente. Las velocidades de flujo son ajustadas preferiblemente de modo que la velocidad de formación de producto, medida como la velocidad de formación de éster glicólico, sea de 0,1 a 10 g-moles por litro de medio de reacción en fase líquida por hora, aproximadamente.

5 Como anteriormente se ha indicado, el proceso de esta invención implica preferiblemente la operación continua introduciéndose continuamente el etileno y el oxígeno molecular en la zona de oxidación y haciéndose reaccionar continuamente en la misma. El reactante ácido acético normalmente se debería alimentar también continuamente a la zona de oxidación y extraerse de la misma, de modo continuo, el medio de reacción en fase líquida, conteniendo este último los productos éster deseados y sus precursores. Sin embargo, debe observarse que 10 el ácido acético reactante se puede introducir intermitentemente y el medio de reacción en fase líquida, conteniendo los productos de reacción, se puede extraer intermitentemente sin que por ello el proceso se diferencie de un proceso continuo. La reacción se puede efectuar convenientemente en un recipiente de reacción aunque, si se desea, la reacción se puede realizar en dos o más recipientes conectados en serie. 15

En una operación típica del proceso de la invención, se extrae un efluente gaseoso compuesto principalmente de gases inertes introducido con el oxígeno, oxígeno sin reaccionar, etileno, CO, CO₂ y cantidades menores de componentes vaporizados, normalmente líquidos, de la mezcla de reacción líquida. Este efluente gaseoso se condensa parcialmente con el fin de licuar los componentes condensables, los cuales se pueden combinar con la corriente de alimentación líquida a la zona de oxidación y reciclarse el componente no condensado del efluente gaseoso a la zona de oxidación en donde se suplementa por etileno y gas que contiene oxígeno de reposición, 20 o los gases efluentes se reciclan sin condensación, empleándose solo la condensación en el gas de purga. Convenientemente, se 25 separa una purga de la corriente gaseosa del ciclo para evitar 30

la formación o acumulación de componentes inertes. Al mismo tiempo, se extrae un efluente líquido que representa una porción del medio de reacción líquido y, en una operación continua en donde se presenta una introducción continua o sustancialmente continua de alimentación líquida, el efluente líquido puede ser una corriente de rebose tomada en el nivel de líquido deseado de la zona de reacción. Este efluente líquido se procesa entonces para recuperar los acetatos glicólicos productos, para separar agua y subproductos orgánicos indeseados y para proporcionar las corrientes de reciclaje que se han de retornar a la zona de oxidación junto con ácido acético de reposición y componentes catalíticos de reposición, utilizándose algunas de estas corrientes de reciclaje para proporcionar la gama específica de 3 a 10 % en peso de mitades fórmicas en la corriente líquida eventualmente introducida en la zona de oxidación, tal y como se indicará a medida que avanza la descripción. Por lo tanto, en un sistema típico que, sin embargo, se ofrece con fines ilustrativos solamente y que es susceptible de variaciones considerables, como será fácilmente evidentes para los expertos en la técnica, la corriente producto de la zona de oxidación se somete a vaporización, preferiblemente en una zona de destilación fraccionada, si bien se puede utilizar la vaporización instantánea, para recuperar por cabeza los componentes más volátiles de la mezcla, incluyendo agua, ácidos carboxílicos y algunos compuestos conteniendo halógeno, separándose de este modo de los componentes más pesados que incluyen ésteres glicólicos, algún ácido carboxílico, compuestos halogenados más pesados, componentes catalíticos no volátiles y similares. Ventajosamente, aunque no necesariamente, la fracción más ligera se trata entonces para la separación

de agua. De este modo, la fracción ligera se puede pasar a una segunda zona de destilación en donde se mezcla con un agente azeotropante que forma un azeótropo con agua y la mezcla se somete a destilación azeotrópica para efectuar una separación de agua por cabeza de prácticamente la totalidad de los otros componentes de la fracción de bajo punto de ebullición, incluyendo ácidos carboxílicos, compuestos halogenados y ésteres de punto de ebullición inferior que puedan estar presentes. Los agentes azeotropantes útiles para la separación de agua son, en términos generales, aquellos compuestos que forman azeótropos con agua que tienen puntos de ebullición atmosféricos inferiores a unos 90°C y en especial aquellos compuestos que parcial o totalmente son insolubles en agua. Tales compuestos incluyen: hidrocarburos, parafínicos u olefínicos, que tienen de 5 a 8 átomos de carbono, tales como pentano, hexano, heptano, octano, penteno, hexeno, ciclohexeno, ciclohexano, ciclopentano, metilciclohexano, ciclohexadieno y diisobutileno; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, xileno, tolueno, etilbenceno, cumeno y estireno; nitrilos con 2 a 4 átomos de carbono, tales como acrilonitrilo y metilacrilonitrilo; alcoholes con 3 a 4 átomos de carbono y ciclohexanol; ésteres de ácido acético, acrílico, propiónico, butílico y fórmico con alcoholes metílico, etílico, propílico, butílico y alílico; ésteres con 5 a 8 átomos de carbono; cetonas con 4 a 7 átomos de carbono tal como ciclohexanona; y nitrometano; nitrato de metilo y trimetilamina y similares.

La cantidad de agente azeotropante es por lo menos la requerida para formar el azeótropo atmosférico conocido con la cantidad de agua a separar. La cantidad óptima para el sistema particular puede ser determinada fácilmente por los

expertos en la técnica. A medida que se utiliza el agente azeotropante, se reduce el número de platos de la columna de destilación, pero incrementa las necesidades térmicas por cada kilogramo de agua separado. Desde un punto de vista económico, es en general antieconómico utilizar más de cinco veces el mínimo requerido para formar el azeótropo atmosférico. En la práctica, esto significa que deberá emplearse aproximadamente de 0,1 a 10 veces el volumen del agente azeotropante por cada volumen de agua a separar.

Quando la primera destilación del efluente líquido es una destilación instantánea, de modo que la fracción de cabeza contenga cantidades sustanciales de ésteres y materiales de ebullición más pesados, la fracción de cabeza se puede destilar fraccionadamente para efectuar otra separación de sus componentes antes de la eliminación del agua y recuperación de los ésteres glicólicos productos.

Alternativamente, el efluente líquido del reactor no se destila inicialmente para separar agua y compuestos halogenados de bajo punto de ebullición de la masa de los productos de reacción éster y otros materiales de elevado punto de ebullición antes de la deshidratación azeotrópica, sino que el efluente líquido se somete directamente a la destilación azeotrópica con lo cual el agua sustancialmente libre de la mezcla con otros componentes del efluente de reacción se separa como producto de cabeza y el producto de cola de esta deshidratación azeotrópica se destila entonces para separar una fracción más ligera que comprende ácidos carboxílicos y componentes de punto de ebullición inferior al de los ésteres productos.

Las fracciones más pesadas de las anteriores destilaciones, que contienen los ésteres producto junto con materia-

les de punto de ebullición superior y materiales no volátiles, se someten entonces convenientemente a otra destilación para efectuar una separación de los ésteres producto del resto de la fracción más pesada, recogiendo los ésteres producto como una fracción de cabeza y extrayéndose la porción más pesada como un producto de cola para su recicló final.

En la realización de las anteriores destilaciones, se puede emplear cualquier aparato convencional, tal como columnas de platos o rellenas continuas y las presiones y temperaturas se pueden variar adecuadamente de forma tradicional para conseguir las separaciones deseadas.

Normalmente, sin embargo, en la forma preferida de operación, el efluente que contiene producto, líquido, de la zona de oxidación, se fracciona primeramente para separar los componentes de punto de ebullición inferior de los acetatos glicólicos producto y componentes más pesados asociados, antes de la destilación azeotrópica. El fraccionamiento se efectúa a presiones de 0,21 a 3,5 kg/cm² relativos con temperaturas de 120 a 260°C. La destilación azeotrópica se efectúa a presiones de 0,49 a 3,5 kg/cm² relativos y temperaturas de 70 a 180°C y la destilación para separar los acetatos glicólicos productos de los componentes más pesados, es decir de punto de ebullición superior, se efectúa a presiones de 0,21 a 3,5 kg/cm² relativos y temperaturas de 120 a 270°C. El resultado de estas destilaciones es proporcionar una fracción de producto de acetato glicólico o mezcla que se separa del sistema en una forma en la cual los acetatos glicólicos son los componentes predominantes en asociación con prácticamente nada de ácido acético y agua y prácticamente ningún material de elevado punto de ebullición. Para proporcionar esta mezcla producto, ésta se se-

para eficazmente en una fracción acuosa con cantidades muy pequeñas, por ejemplo de hasta un 2 %, de subproductos de la reacción, misceláneos, de bajo punto de ebullición, los cuales se desecha, o se reciclan, y una serie de fracciones intermedias o de punto de ebullición superior que pueden ser recicladas, después de la adición adecuada de componentes de reposición, a la zona de oxidación. Esta corriente de ciclo combinada, con sus componentes de reposición, es la que se elige para contener de 3 a 10 % en peso de mitades fórmicas, y se introduce en la zona de oxidación para efectuar el proceso según la invención. Como antes se ha mencionado, estas mitades fórmicas pueden encontrarse en forma de ácido fórmico mismo o pueden estar en forma de formatos glicólicos los cuales pueden ser mono o diésteres o derivados halogenados o un éster formato-acetato mixto. Conjuntamente proporcionan una alimentación líquida a la zona de reacción que hace posible una conversión y rendimiento mayores en comparación con una alimentación libre de tales mitades fórmicas o que contiene unas cantidades de estas mitades que son significativamente inferiores o superiores. Realizando el procesado del efluente líquido de la zona de oxidación en la manera general descrita, normalmente es posible proporcionar una corriente de alimentación líquida a la zona de oxidación que tiene un contenido en mitades fórmicas que cae sustancialmente dentro de la gama antes indicada, pero dentro del alcance de esta invención se encuentra el introducir cantidades adicionales de mitades fórmicas con el fin de proporcionar el contenido deseado en la corriente de alimentación líquida.

El dibujo adjunto es una representación esquemática de un sistema ilustrativo que se puede emplear en la realiza-

oión del proceso de esta invención. La siguiente descripción del dibujo servirá para proporcionar una comprensión y explicación más completas de la invención así como sus ventajas. En la siguiente descripción los reactantes son etileno, ácido acético y oxígeno, suponiéndose que el sistema catalítico está constituido por telurio catiónico y bromuro aniónico, suministrándose este último convenientemente con bromuro de hidrógeno. Se supone una operación continua, si bien la invención no se limita a este tipo de realización.

La zona de oxidación 10, dentro de la cual se mantiene un medio de reacción en fase líquida 11, se alimenta con etileno por vía del conducto 12, oxígeno por vía del conducto 13 y corriente de vapor reciclado por vía del conducto 14. Si bien solo se muestra que el vapor reciclado y el gas que contiene oxígeno se introducen a través de un rociador 16, normalmente se alimentan de este modo todos los materiales gaseosos. Si se desea, puede proporcionarse un equipo de agitación mecánica (no mostrado).

Igualmente, a la zona de oxidación 10 se introduce una corriente líquida de reciclado más adelante descrita, la cual se alimenta a través de la línea 18. En combinación con la corriente líquida de reciclado se alimenta ácido acético de reposición (por vía del conducto 19) y catalizador de reposición (por ejemplo, óxido de telurio y ácido bromhídrico, a través de la línea 20. Según se indica, el catalizador de reposición está convenientemente suspendido o disuelto en la corriente líquida de reciclado y el ácido acético de reposición se añade también a esta corriente antes de que penetre en la zona de oxidación. Aunque las otras alimentaciones se introducen con preferencia de un modo continuo a la zona de oxidación, el ácido

acético de reposición y/o el catalizador de reposición se pueden introducir fácilmente de un modo intermitente, si así se desea.

5 El dibujo indica la introducción separada de etileno y oxígeno con el vapor reciclado a combinar con el oxígeno. Alternativamente, la alimentación de etileno se podría premezclar con el vapor reciclado antes de entrar en la zona de oxidación 10 y el oxígeno se podría introducir por separado. Si se desea, el vapor reciclado podría introducirse también
10 por separado. Normalmente, sin embargo, deberán premezclarse dos o más de estos componentes antes de entrar en la zona de oxidación. Estas alternativas permiten operar de un modo tal que las alimentaciones gaseosas totales a la zona de oxidación podrían ser tan ricas en oxígeno para encontrarse dentro de
15 la región inflamable en donde se premezolan totalmente, ya que no es posible propagar una combustión una vez que los gases están mezclados con la fase líquida.

El vapor que comprende etileno sin reaccionar y oxígeno junto con subproductos gaseosos y diluyentes y componentes más volátiles del medio de reacción en fase líquida,
20 se extrae de la zona de oxidación 10 por vía del conducto 22 y se condensa parcialmente en el refrigerador 24. El líquido condensado y vapor sin condensar se separan entre sí en el separador 26. Como se muestra, el líquido condensado se extrae
25 del separador 26 a través de la línea 28 y una pequeña cantidad de este vapor puede ser purgada por vía de la línea 25 de modo convencional. El resto del vapor constituye la corriente de vapor reciclada que se devuelve a la zona de oxidación 10 por vía del conducto 14.

30 Una porción del medio de reacción en fase líquida se

5 extrae de la zona de oxidación 10 por medio de la línea 29 y se alimenta a la zona de destilación 30. Dentro de la zona de destilación 30, se separa una fracción volátil que comprende agua, ácido acético y componentes más volátiles que los productos ésteres, de una fracción residual que comprende los ésteres producto y componentes menos volátiles y no volátiles, y a su vez la fracción volátil se separa en constituyentes de bajo punto de ebullición y una fracción de ácido acético-agua que puede contener también componentes de estrecha gama de puntos de ebullición, tales como compuestos halogenados, por ejemplo bromados.

10 Como se observa en el dibujo, los constituyentes de bajo punto de ebullición que son más volátiles que la fracción de ácido acético-agua, se extraen a través de la línea 32, se pasa la fracción de ácido acético-agua a una zona de destilación azeotrópica 35 a través de la línea 36 y se extrae la fracción residual, que comprende los ésteres producto, a través de la línea 38 y se pasa a la zona de destilación de producto 40. Los componentes ligeros, separados como vapor por la cabeza de la zona de destilación 30, a través de la línea 15 32, se pueden desechar o se pueden tratar para recuperar componentes individuales o se puede condensar y combinar con la corriente líquida de reciclaje que fluye a través de la línea 18 hacia la zona de oxidación. Estas diversas alternativas no son 20 ilustradas pero su aplicación será fácilmente evidente para los expertos en la técnica. La fracción acuosa de ácido acético se somete, en la zona 35, a destilación azeotrópica en presencia de un agente azeotropante del carácter anteriormente 25 indicado, el cual forma un azeótropo de punto de ebullición mínimo con agua y el vapor de cabeza de la zona de destilación 30

azeotrópica 35, el cual consiste casi exclusivamente en agua y agente azeotropante, que pasa a través de la línea 22 al condensador 44 y entonces el condensado se separa en el separador 46 en una fase acuosa que se desecha a través de la línea 48 y una fase orgánica compuesta principalmente del agente azeotropante el cual se recicla como reflujo a través de la línea 50 a la zona de destilación azeotrópica 35. Convenientemente se añade agente azeotrópico de reposición, según sea necesario, a través de la línea 52, que comunica con el separador 46. La fracción no vaporizada de la alimentación a la zona azeotropante 35, se extrae a través de la línea 54 y se mezcla con la corriente de reciclo en la línea 18. En la zona de separación del producto 40, la fracción residual que contiene el acetato glicólico producto, compuesta principalmente de acetatos glicólicos productos que, después de la separación por destilación de los posibles compuestos halogenados que puedan estar presentes, se puede utilizar como tal, por ejemplo como disolvente o plastificante, o se puede someter a un tratamiento adicional, por ejemplo hidrólisis con agua para obtener etilenglicol, o pirólisis para producir acetato de vinilo, como se describe por ejemplo en la Patente USA de Kollar No. 3.689.535. A través de la línea 58, se extrae de la zona de destilación 40 una fracción más pesada compuesta de constituyentes de punto de ebullición superior y componentes no volátiles, incluyendo componentes del sistema catalítico. Una porción de esta corriente se puede extraer como una purga a través de la línea 60 y el resto forma una corriente de reciclo que entra en la línea 18 para su reciclo a la zona de oxidación 10. Esta corriente de reciclo líquida que, después de la adición de la fracción de punto de ebullición superior procedente de una zona de desti-

lación azeotrópica 35 de la línea 54, de la corriente de la corriente de compuestos halogenados separada de los acetatos producto y opcionalmente después de la adición de la fracción volátil condensada de la línea 32, junto con el catalizador de reposición suministrado a través de la línea 20 y ácido acético de reposición que se introduce a través de la línea 19, constituye el vehículo para la gama especificada de 3 a 10 % en peso de mitades fórmicas que se suministran a la zona de oxidación según la invención.

Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar la invención adicionalmente pero no se intenta que limiten el alcance de la misma. A menos que se diga lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso. El término selectividad significa los moles de ésteres glicólicos y precursores que se forman por mol de etileno reaccionado, expresado como un porcentaje.

EJEMPLOS

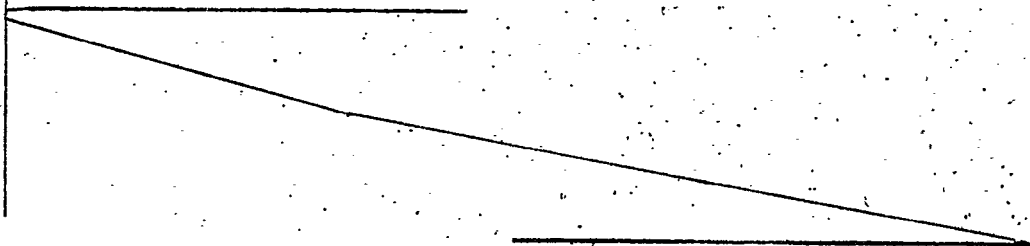
Se oxida etileno en presencia de ácido acético en una serie de oxidaciones. En cada oxidación, el aparato empleado comprende un autoclave encamisado de 7,5 litros, con un conducto de evacuación dispuesto para mantener un volumen de líquido de 3,9 litros en el interior del autoclave. El autoclave se llena inicialmente al nivel de líquido proyectado con una lechada de dióxido de telurio y bromuro de hidrógeno suspendidos y/o disueltos en ácido acético glacial. El autoclave se calienta entonces bajo nitrógeno a 145°C y se inicia la alimentación de etileno y oxígeno a velocidades tales que se mantenga una concentración del 8 % de cada uno de los gases efluentes de la zona de oxidación. La separación de gas del autoclave se recicla a una velocidad de 7.000-8.000

litros normales/hora para su mezcla con los reactantes gaseo-
sos frescos suministrados, mientras que se purga una porción
para comprobar la acumulación de gases subproductos (CO + CO₂).
La presión se mantiene en 28 kg/cm² relativo regulando esta
5 velocidad de extracción del gas. El gas de reciclo se enfría
a 20°C para recuperar el ácido acético contenido en el mismo.
El medio de reacción en fase líquida se extrae a medida que excede
de del nivel proyectado y, en primer lugar, se destila instan-
taneamente a una temperatura de 120-130°C aproximadamente
10 (60-85 mm de Hg) para obtener una fracción de cabeza compuesta
principalmente de agua, ácido acético, ésteres glicólicos y
pequeñas cantidades de materiales de punto de ebullición
superior, y una fracción residual que comprende los restantes
15 materiales de punto de ebullición más elevado, incluyendo el
contenido en catalizador no volátil, más algunos ésteres gli-
cólicos. La fracción de cabeza se destila fraccionadamente en
una columna Oldershaw que contiene 10 platos por debajo del
plato de alimentación y 25 platos por encima del plato de
alimentación. La columna se opera a presión atmosférica con
20 una temperatura de cola de unos 210-230°C, para separar la
mayor parte de los ésteres glicólicos y materiales de punto
de ebullición más bajo como producto de cabeza adecuado para
una recuperación eventual, y para proporcionar una fracción de
25 cola de materiales de punto de ebullición más elevado más al-
gunos ésteres glicólicos. Las dos fracciones de cola, que
comprenden conjuntamente los materiales de punto de ebullición
más elevado, incluyendo componentes catalíticos no volátiles,
y menores cantidades de ésteres glicólicos, se combinan con
ácido acético de reposición y contenidos en bromo (como HBr)
30 y, en ciertos casos, ácido fórmico para proporcionar una co-

5 rriente de alimentación líquida que se suministra a una velo-
cidad suficiente para mantener una corriente de evacuación
constante de medio de reacción en fase líquida, correspondien-
do de una forma grosera la velocidad de extracción a un tiem-
10 po de residencia de tres cuartos de hora. Para los fines de
estos experimentos, no son reciclados el ácido acético, ácido
fórmico y compuestos orgánicos halogenados que tienen puntos
de ebullición inferiores a los de los ésteres glicólicos se-
parados en las fracciones de cabeza, pero se obtienen resul-
tados equivalentes cuando se efectúa tal reciclo para propor-
cionar parte del ácido acético, bromo y, según la invención
componentes de ácido fórmico de la alimentación líquida,

15 Después de unas 48 horas de operación continua en
el modo anteriormente descrito, durante cuyo tiempo se toman
periodicamente muestras que se analizan para averiguar la
composición, se consigue una operación a régimen constante.
Estos experimentos demuestran, el efecto que tiene, sobre la
selectividad y formación de subproductos, el hecho de sumi-
nistrar cantidades controladas de ácido fórmico en la alimen-
20 tación líquida a la zona de oxidación, oscilando la cantidad
de ácido fórmico entre 0 y 10 %.

25 La siguiente tabla indica una composición de corrien-
tes relevante para estos experimentos de oxidación, junto con
las selectividades determinadas después de alcanzar un régimen
constante.



Alimentación líquida al oxidador.

Conversión a subproductos Moles por 100 moles de etileno

Experi- mento No.	% Te	% Br	% Acido fórmico	CO+CO ₂	Total Subproductos	Selectividad
1	0,75	8,2	0	2,7	13,4	86,6
2	1,9	8,5	0	3,3	12,3	87,7
3	1,2	7,0	2,38	2,7	15,8	84,2
4	0,95	6,5	5	3,8	8,1	91,9
5	1,3	7,5	5	3,5	4,6	95,4
6	1,9	8,4	5	2,4	5,1	94,9
7	1,5	8,5	10	4,3	1,6*	98,4
8	1,8	8,0	10	4,6	0**	100

* El total real de subproductos asciende a 6,7 moles, pero el ajuste se hace para 5,1 moles de ácido fórmico consumido.

** El total real de subproductos es aproximadamente 7,4 moles pero el ajuste se hace para una cantidad correspondiente de 7,4 moles de ácido fórmico consumido.

5 Los datos de la tabla anterior demuestran que el empleo, en la alimentación líquida, de cantidades controladas de ácido fórmico, dentro de la gama de la invención, y especialmente dentro de la gama preferida, conduce a un incremento significativo en la selectividad hacia los productos deseados, con una disminución correspondiente en la formación de subproductos. Si bien la selectividad de la reacción sin las cantidades controladas de ácido fórmico es elevada, como se ve en los experimentos 1 y 2, según la invención es posible incrementar

10

la selectividad en una cantidad significativa e incluso en valores más elevados. Según se evidencia por el experimento 3, las pequeñas cantidades de ácido fórmico fuera de la gama de la invención no mejoran la selectividad, pero los experimentos 4-8 demuestran que las cantidades de ácido fórmico dentro de dicha gama tienen un efecto sorprendente incrementador de la selectividad. Si bien los valores de selectividad son particularmente elevados en el límite superior de la gama especificada de ácido fórmico, los datos analíticos demuestran que comienzan a consumirse en éste punto cantidades significativas de ácido fórmico, lo cual crea un límite superior sobre la utilización de ácido fórmico desde un punto de vista práctico y económico.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 Norteamérica con el nº 424.039 de 12 de diciembre de 1.973; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ACETATOS GLICOLICOS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar acetatos glicólicos, por reacción de ácido acético, etileno y oxígeno molecular en una zona de oxidación, en presencia de un sistema catalíti-

co que comprende un catión de valencia variable y bromo, cloro, un compuesto que contiene bromo o un compuesto que contiene cloro, para producir una mezcla de reacción que contiene dichos acetatos glicólicos, suministrándose dicha zona de oxidación con una alimentación líquida, que comprende ácido acético; caracterizado porque comprende mantener en dicha alimentación líquida un nivel de mitades fórmicas de 3 a 10 % en peso.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las mitades fórmicas se mantienen en la gama de 4 a 8 % en peso en la alimentación líquida a la zona de oxidación.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la mezcla de reacción comprende, además de los acetatos glicólicos, agua, ácido acético sin reaccionar y componentes de reacción de punto de ebullición superior, comprendiendo la alimentación líquida a la zona de oxidación ácido acético, componentes del sistema catalítico y componentes reciclados de punto de ebullición superior.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque de la zona de oxidación se obtiene un efluente líquido que contiene los acetatos glicólicos en combinación con componentes más volátiles y componentes de punto de ebullición superior, incluyendo esencialmente componentes no volátiles; se somete dicho efluente líquido a destilación para separar por lo menos algunos de los acetatos glicólicos y componentes más volátiles de dichos componentes de punto de ebullición superior; se prepara una alimentación líquida a dicha zona de oxidación que comprende ácido acético, al menos algunos de dichos componentes de punto de ebullición superior.

ción superior y componentes catalíticos de reposición, junto con 3 a 10 % en peso de mitades fórmicas; y se introduce dicha alimentación líquida en la zona de oxidación para su reacción con etileno y oxígeno molecular.

5 5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el efluente líquido contiene los acetatos glicólicos en combinación con agua, ácido acético sin reaccionar, subproductos líquidos de la reacción y componentes no volátiles, sometándose dicho efluente líquido a una pluralidad de etapas de destilación para separar, del mismo, una corriente producto compuesta principalmente por los acetatos glicólicos, una corriente acuosa, una corriente de ácido acético compuesta principalmente por ácido acético y componentes no acuosos de bajo punto de ebullición del efluente líquido, y una corriente de componentes que tienen puntos de ebullición superiores a los de dichos acetatos glicólicos e incluyendo componentes no volátiles, tras lo cual se prepara una alimentación líquida a la zona de oxidación a partir de la corriente de ácido acético, corriente de componentes de punto de ebullición superior, ácido acético de reposición y catalizador de reposición, proporcionándose dicha alimentación líquida con 3 a 10 % en peso de mitades fórmicas, e introduciéndose entonces en la zona de oxidación para su reacción con etileno y oxígeno molecular.

15
20
25 6.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla de reacción conteniendo los acetatos glicólicos se extrae continuamente de la zona de oxidación y en la misma se introduce la citada alimentación líquida de modo continuo, manteniéndose la alimentación líquida en un nivel de mitades fórmicas de 3 a 10 % en peso.

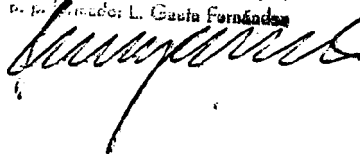
7.- Procedimiento para preparar acetatos glicólicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

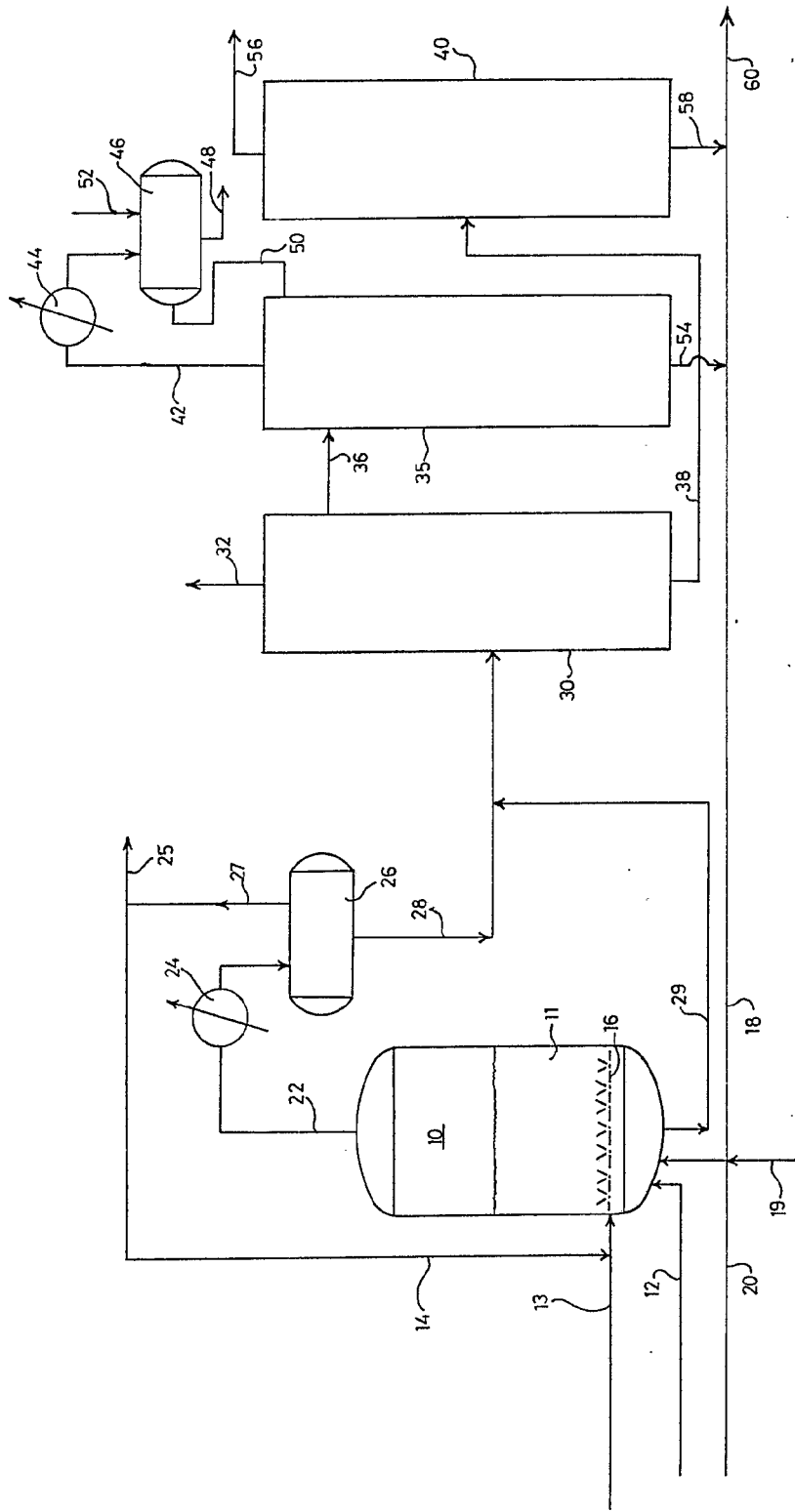
Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

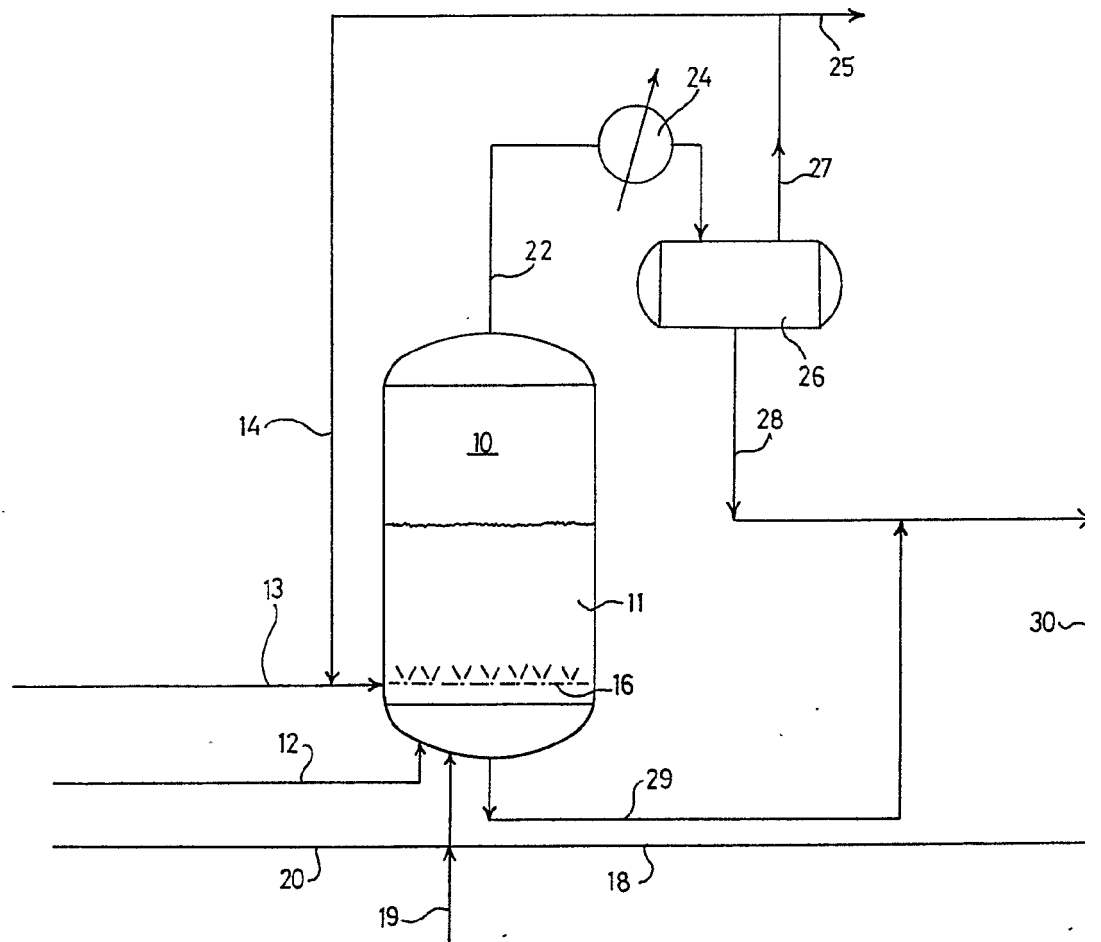
5

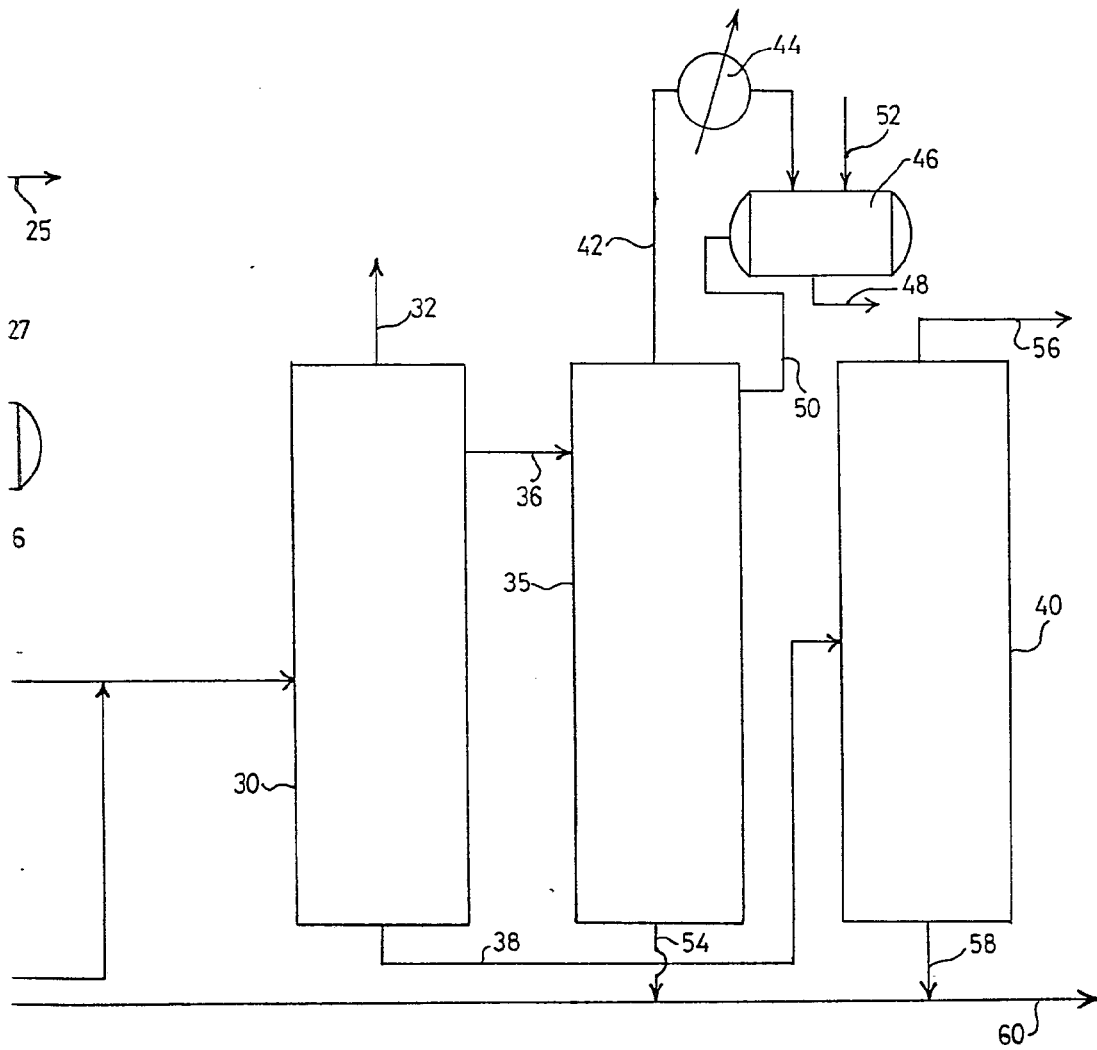
Madrid, 29 ABR 1975
HALCON INTERNACIONAL INC.

ALBERTO GARCÍA Y MOJER
D.º de Comercio: L. García Fernández









25
27
6

Madrid 29 ABR 1975

Pat. No. 1.000.000
Esp. No. 1.000.000
Esp. No. 1.000.000