



ESPAÑA

10 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	456.581	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		7 de Marzo 1.977	

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO P 26 10 624.1	13 de Marzo de 1.976	Republica Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL <del>C07C</del> C07C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR AGUA DE MEZCLAS DE GASES QUE SE FORMAN EN LA OBTENCION DE ACELATO DE VINILLO"

71 SOLICITANTE (S)	HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
DOMICILIO DEL SOLICITANTE	6230 Frankfurt/ Main 60 - República Federal Alemana
72 INVENTOR (ES)	1) Dr. Günter Roscher 2) Dr. Heinz Schmitz 1) y 2) de nacionalidad alemana, han cedido sus derechos a la solicitante ( Ley alemana de Empleados Inventores de 25-7-1957)
73 TITULAR (ES)	La misma solicitante
74 REPRESENTANTE	PABLO AGUDO OBREGON

UNE A-4 MOD. 3108

CONCEDIDA

UTILÍCESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

16 DIC. 1977

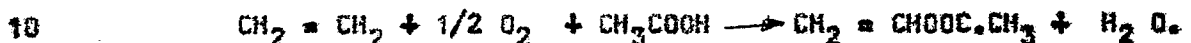
POOR  
QUALITY

" PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR AGUA DE MEZCLAS DE GASES QUE SE FORMAN EN LA OBTENCION DE ACETATO DE VINILO".

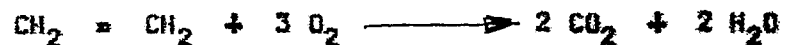
Memoria descriptiva

La obtención de acetato de vinilo mediante la reacción de etileno con ácido acético y oxígeno en catalizadores de lecho fijo en la fase gaseosa, es ya conocida. La reacción tiene lugar por lo general a presiones de 1 a 25 bar y a temperaturas de 100 a 250°C. Los catalizadores empleados en la técnica están compuestos de distintas maneras, pero en cualquier caso contienen paladio o sales de paladio.

A base de la estequiometría se forma ya por cada mol de acetato, de vinilo un mol de agua:



Ahora bien, como parte del etileno reaccionado se quema formando  $\text{CO}_2$  y agua



de forma por cada mol de acetato de vinilo más de un mol de agua; por lo general oscila la cantidad de agua formada, conforme al peso, a aproximadamente la cuarta parte de la cantidad obtenida de acetato de vinilo.

En los procedimientos técnicos, la mezcla caliente de gases que abandonan el reactor del acetato de vinilo, que consiste en etileno sin reaccionar, oxígeno sin reaccionar,

ácido acético sin reaccionar, acetato de vinilo, agua, CO<sub>2</sub> así como gases inertes, tales como, por ejemplo, oxígeno y argón, se suele enfriar por lo general en varias etapas, li-  
cuándose con ello las partes condensables. Se obtiene así  
25 una mezcla líquida, que por lo general contiene unos 55 a  
75 % en peso de ácido acético, 5 a 12 % en peso de agua y  
15 a 35 % en peso de acetato de vinilo, así como pequeñas  
cantidades de otros componentes, tales como acetato de etil-  
ico, diacetato de etilideno o acetaldehído. Los componentes  
30 no condensables son devueltos en ciclo al reactor.

La mezcla líquida puede ser regenerada por vía  
destilativa, de diversas maneras, formando acetato de vini-  
lo puro y ácido acético, que es devuelto a la reacción. Se  
conocen a esta particular toda una serie de procedimientos  
35 de destilación.

Por una parte se puede destilar en una primera co-  
luna de destilación una mezcla de acetato de vinilo y agua,  
como cabezas. El producto residual de esta columna, que sus-  
tancialmente consiste en ácido acético, es devuelto a la  
40 reacción. El destilado consiste en dos fases. La fase orgáni-  
ca, que consiste en acetato de vinilo saturado de agua y  
en otros productos de bajo punto de ebullición, se destila  
en una segunda columna, obteniéndose agua y los productos de  
bajo punto de ebullición como cabezas. El producto residual  
45 de la segunda columna, que contiene acetato de vinilo seco,  
productos de alto punto de ebullición y polímeros, se sepa

ra en una tercera columna en acetato de vinilo puro, que destila como cabeza, y en productos de alto punto de ebullición y polímeros, que son descargados del fondo de la columna,

50 Otro procedimiento de destilación conocido trabaja con tan solo dos columnas. En una primera columna de destilación se destilan como productos de cabeza los productos de bajo punto de ebullición, con la excepción del acetato de vinilo. De un plato intermedio situado en la columna  
55 se saca el reflujo de la columna, haciéndose pasar por un separador de fases. En éste se separa el agua, y la fase orgánica se devuelve a la columna por debajo del plato intermedio. Del fondo de esta primera columna se retira una mezcla seca, exenta de productos de bajo punto de ebullición,  
60 que consiste en acetato de vinilo, ácido acético y productos de alto punto de ebullición. Esta columna funciona a presión elevada, con objeto de aumentar el contenido de agua en la corriente retirada del plato intermedio, es decir, para reducir el consumo de energía de la columna. En una  
65 segunda columna se procede a la separación del producto del fondo de la primera columna, consistente en acetato de vinilo, ácido acético y productos de alto punto de ebullición, en acetato de vinilo puro, que destila como producto de cabeza, y en un residuo que consiste principalmente en  
70 ácido acético, y que es devuelto a la reacción.

Al analizar el consumo total de energía de estos

conocidos procedimientos de destilación, resulta que aproximadamente 60 a 80 % de la energía total precisa para la destilación son consumidos para la separación del agua.

75

El objeto del invento es ahora un procedimiento, por el que se reduce considerablemente el consumo de energía para la deshidratación de la mezcla bruta de acetato de vinilo, para lo cual parte del agua es separada de una manera nueva antes de comenzar la regeneración conocida.

80

El procedimiento para la separación parcial del agua contenida en mezclas de gases que se forman en la obtención de acetato de vinilo mediante la reacción de etileno con ácido acético y oxígeno en catalizadores en la fase gaseosa, y que como componentes principales contienen ácido acético, acetato de vinilo, agua, anhídrido carbónico y etileno, está caracterizado por el hecho de que la mezcla de gases saliente de la zona de la reacción se introduce, eventualmente después de un previo enfriamiento escalonado, en una columna de destilación; porque la mezcla saliente en forma gaseosa como producto de cabeza de la columna de destilación es hecha enfriar hasta  $-20$  a  $+50^{\circ}\text{C}$ , y porque del producto condensado así formado, que se separa en dos fases, se retira la fase de agua, mientras que la fase orgánica se devuelve total o parcialmente a la columna, sacándose el fondo de la columna una mezcla consistente sustancialmente en acetato de vinilo, ácido acético y agua.

85

90

95

La mezcla de acetato de vinilo, ácido acético y agua, retirada del fondo de la columna, tiene un contenido de agua considerablemente más bajo que la mezcla obtenida por el procedimiento conocido descrito más arriba, a saber, aproximadamente 2 a 6 % en peso, en lugar de 5 a 12 %. Gracias al empleo conforme al invento de una "columna de deshidratación previa", resulta posible por lo tanto separar, sin aportación de energía, más de la mitad del agua producida en la obtención del acetato de vinilo.

La mezcla obtenida de acetato de vinilo, ácido acético y agua, puede ser tratada posteriormente por procedimientos conocidos. Apropriados son, por ejemplo, los dos procedimientos de destilación descritos más arriba.

La mezcla de gases que abandona la zona de la reacción se enfría, preferentemente antes de ser introducida en la columna de deshidratación previa, mediante intercambio de calor a contracorriente con la corriente de gas más fría, devuelta en ciclo el evaporador de ácido acético. La temperatura con ello conseguida depende de la temperatura de salida del reactor, y esta comprendida entre dicha temperatura y la temperatura más baja de la mencionada corriente de gases circulantes.

Era de temer que debido a la forma de trabajo reivindicada, y en las condiciones que se establecen en la columna de deshidratación previa, tuvieran lugar en alta medida la formación de diacetato de etileno, la formación de

polímeros a base de acetato de vinilo, y la saponificación del acetato de vinilo. No obstante, y ante la natural sorpresa, estos productos derivados mencionados se forman tan solo como vestigios.

125

La siguiente forma ventajosa de realización viene ilustrada por la figura adjunta.

El gas circulante, que consiste en etileno, oxígeno y  $\text{CO}_2$ , es conducido a través de la conducción (1) a un evaporador de ácido acético, conformado a manera de columna de burbujas (2), en el que la corriente de gas es cargada a través de la conducción (3) con ácido acético. La mezcla de gases que abandona el evaporador de ácido acético (2), es conducida al reactor (5) a través de una conducción (4) calentada por vapor. Consiste éste en un tubo reactor de 5,60 m de largo y 32 mm de diámetro interior, que está rodeado por una camisa. La descarga del calor se efectúa mediante agua hirviendo en dicha camisa. El tubo reactor está lleno de material catalizador. La mezcla de gases que abandona el reactor (5), consistente sustancialmente en etileno, ácido acético, acetato de vinilo, agua, anhídrido carbónico, oxígeno, así como gases inertes, tales como, por ejemplo, nitrógeno y argón, es introducida a través de la conducción (6) en la columna de deshidratación previa (7). La columna (7) tiene un largo de 2,5 m y un diámetro de 50 mm. Está llena con rollos llenos de tela metálica de VA enrollada (los llamados rollos

130

135

140

145

nes Goodloe). La mezcla de gases saliente de la columna (7) pasa a través de la conducción (8) a un intercambiador de calor (9), donde es puesta en intercambio de calor a contracorriente con el reflujó que penetra a través de la conducción (10), siendo devuelto a la columna (7) a través de la conducción (10). La mezcla de gases pasa desde el intercambiador de calor (9), a través de la conducción (11), a un condensador (12) refrigerado por agua, donde es enfriada hasta 20 a 25 °C. Los componentes que se licúan con elio, pasan por la conducción (13) al recipiente (14), donde son acumulados. La parte de líquido que sobrepasa un determinado nivel en el recipiente colector (14), es devuelto por medio de la bomba (15) a través de la conducción (16), del intercambiador de calor (9) y de la conducción (10), a la columna de deshidratación previa (7). Al cabo de algún tiempo, el condensado obtenido en el recipiente colector (14) se separa en dos fases (17) y (18); a partir de entonces es succionada la fase acuosa (17) a través de la conducción (19), y únicamente la fase orgánica (18) es devuelta a la columna de deshidratación previa (7) a través de la conducción (16), del intercambiador de calor (9) y de la conducción (10). Desde el depósito de reserva (20) es bombeada al recipiente colector (14), a través de la conducción (22) y mediante la bomba (21), solución estabilizadora. El líquido recogido en el fondo de la columna de deshidratación previa, y que consiste sustancialmente en

acetato de vinilo, ácido acético y agua, es evacuado a través de la conducción (23). La mezcla de gases que abandona el condensador (12) a través de la conducción (24), es liberada en la columna de lavado (26), alimentada con ácido acético a través de la conducción (25), de las partes de acetato de vinilo que no se han condensado; el producto residual del fondo de la columna (26) pasa por la conducción (27) para llegar al recipiente (28), donde se junta con el producto procedente del fondo de la columna de deshidratación previa (7), para formar "acetato de vinilo bruto". El gas residual que abandona la columna de lavado (26) a través de la conducción (29) (etileno, oxígeno sin reaccionar y  $\text{CO}_2$  formado como producto derivado), es devuelto al reactor (5) por medio del compresor (30) de gas reciclado, a través de la conducción 1 y el evaporador de ácido acético (2). Para el mantenimiento de condiciones estacionarias, una corriente parcial del gas reciclado es evacuada a través de la conducción (31) como gas de escape, a efectos de eliminar los gases inertes. A través de la conducción (32) es alimentado etileno nuevo, y a través de la conducción (33), oxígeno nuevo.

La disposición descrita es empleada en el ejemplo siguiente.

#### Ejemplo

El reactor (5) está lleno con 4,4 litros de un catalizador conocido para la producción de acetato de vinilo, catalizador

que contiene 2,3% en peso de paladio, 2 % en peso de potasio, 1,9 % en peso de cadmio, en forma de sus acetatos, sobre un portador de ácido silícico (bolitas de 6 mm de diámetro). En el evaporador de ácido acético (2) se introducen a la hora 12 m<sup>3</sup> normales de una mezcla que contiene aproximadamente 69 % en volumen de etileno, 24 % en volumen de anhídrido carbónico y 7 % en volumen de oxígeno. El evaporador de ácido acético (2) es alimentado con tal cantidad de ácido acético, que en él se evaporan a la hora 4,83 kg de ácido acético. El gas de entrada del reactor se precaldea en la conducción (4) a 155°C. En la entrada del reactor (5) se ajusta una sobrepresión de 8 atmósferas, y la temperatura de la salida del reactor se ajusta a 160° C a través de la presión en la refrigeración de agua hirviendo en la cámara exterior del reactor. La temperatura del gas de salida del reactor asciende a la entrada de la columna de deshidratación previa (7) a 130° C (debido a la radiación de la conducción (6)). La mezcla gaseosa que abandona la columna de deshidratación previa (7) como producto de cabeza, se enfría a 25 °C en el condensador (12). En el recipiente (14) se obtienen a la hora 9 kg de fase orgánica (18) que, a través de la bomba (15) y del intercambiador de calor (9), son devueltos a la columna de deshidratación previa (7). Del recipiente colector (14) se evacúan a la hora 330 g de agua, que contiene 3 % en peso de acetato de vinilo, 0,1 % en

225 peso de ácido acético y 0,05 % en peso de acetaldehído. En el fondo de la columna de deshidratación previa (7), en la que reina una temperatura en la cabeza de 80°C y una temperatura en el fondo de 90°C, se obtienen a la hora 5 kg de una mezcla de la composición siguientes: 50 % en peso de ácido acético, 6 % en peso de agua, 33,8 % en peso de acetato de vinilo, 0,05 % en peso de diacetato de etileno, 0,1 % en peso de acetaldehído y 0,05 % en peso de otros productos de alto punto de ebullición y polímeros. Para la estabilización se bombean al recipiente colector (14) a la hora 15 ml de una solución de 2,5 % en peso de p-benzoquinona en acetato de vinilo.

235 El gas restante del condensador (12) se hace pasar a la columna de lavado (25). Por la cabeza de la columna de lavado (26) se introducen mediante bombeo 2,9 kg de ácido acético a la hora. En el fondo de la columna de lavado (26) se obtienen a la hora 3,8 kg de una mezcla de la composición siguientes: 76,2 % en peso de ácido acético, 1,4 % en peso de agua, 22,4 % en peso de acetato de vinilo y 0,02 % en peso de acetaldehído.

245 El producto saliente del fondo de la columna de deshidratación previa (7) se junta con el producto saliente del fondo de la columna de lavado (26), y el acetato de vinilo bruto obtenido es sometido a uno de los procedimientos de regeneración conocidos. El gas que abandona la columna

de lavado (26) es devuelto a través del compresor de gas  
reciclado (30) al evaporador de ácido acético (2). El etileno  
consumido en la reacción, y el oxígeno consumido se  
250 sustituyen alimentando etileno nuevo y oxígeno nuevo al gas  
reciclado. El CO<sub>2</sub> formado en la reacción como producto de  
derivado es expulsado como gas de escape del gas reciclado,  
y la cantidad de gas de escape se ajusta de tal modo que  
en el gas reciclado se mantenga una concentración de CO<sub>2</sub>  
255 de 24 % en volumen.

#### REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para separar parcialmente el  
agua contenida en mezclas de gases que se forman en la  
obtención de acetato de vinilo mediante la reacción de etileno  
con ácido acético y oxígeno en catalizadores en la fase  
260 gaseosa, y que como componentes principales contienen  
ácido acético, acetato de vinilo, agua, anhídrido carbónico  
y etileno, caracterizado porque la mezcla de gases saliente  
de la zona de la reacción se introduce en una columna  
de destilación; porque la mezcla saliente en forma gaseosa  
265 por la cabeza de la columna de destilación se enfría hasta  
-20 a +50° C, y porque del producto condensado que con ello  
se forma y que se divide en dos fases, se retira la fase  
gaseosa, mientras que la fase orgánica se devuelve total o  
270 parcialmente a la columna, extrayéndose del fondo de la columna  
una mezcla consistente sustancialmente en acetato de

vinilo, ácido acético y agua.

275 2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el etileno no reaccionado, el oxígeno no reaccionado, y el anhídrido carbónico formado en la reacción, se devuelven como gas reciclado, después de cargado con ácido acético en un evaporador de ácido acético, a la zona de la reacción.

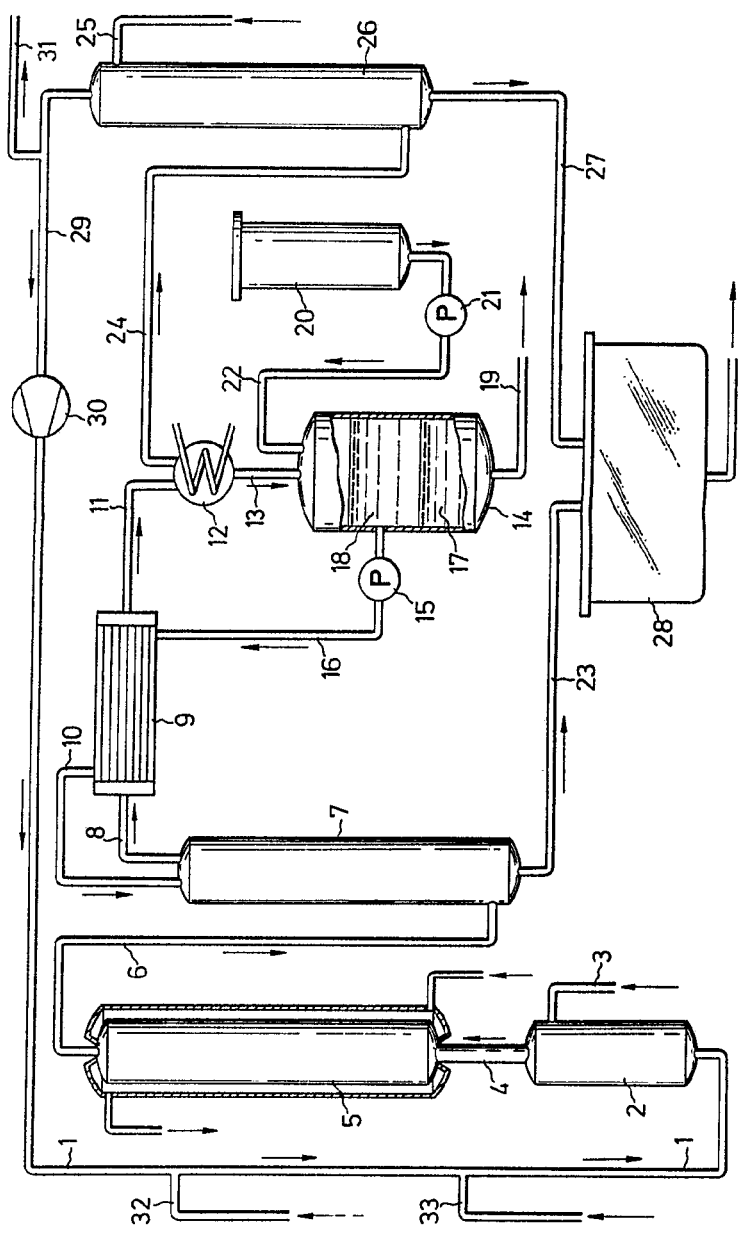
280 3). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque la mezcla de gases saliente de la zona de la reacción se enfría, antes de ser introducida en la columna de destilación, mediante intercambio de calor a contracorriente con el gas reciclado devuelto al evaporador de ácido acético.

285 4). " PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR AGUA DE MEZCLAS DE GASES QUE SE FORMAN EN LA OBTENCION DE ACETATO DE VINILO".

Esta memoria consta de 12 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

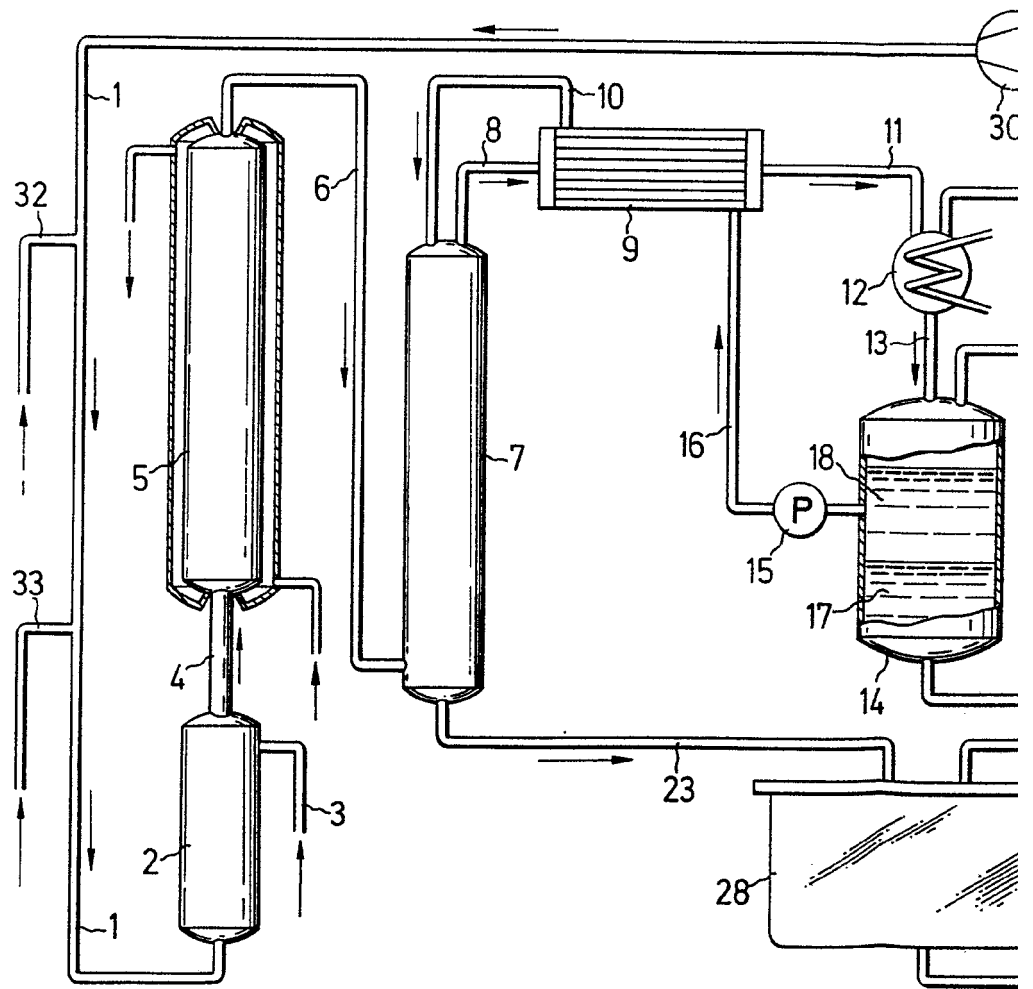
Madrid, 7 de Marzo de 1.977



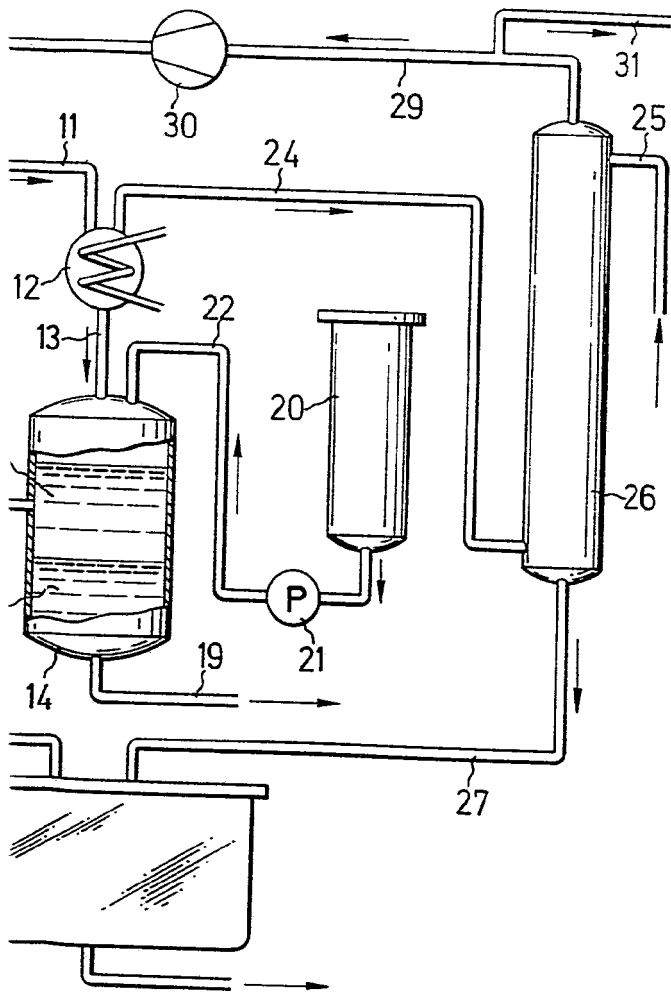


Escala variable  
Madrid, 7 de Marzo de 1977  
T.R.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT



Hoja única (doble)



Escala variable  
Madrid, 7 de Marzo de 1977