



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 323 541**

(51) Int. Cl.:

C07C 67/055 (2006.01)

C07C 69/15 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **06015532 .2**

(96) Fecha de presentación : **26.07.2006**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1760065**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **07.03.2007**

(54) Título: **Procedimiento para aislar acetato de vinilo.**

(30) Prioridad: **05.08.2005 DE 10 2005 036 930**

(73) Titular/es: **Celanese Chemicals Europe GmbH**
Frankfurter Strasse 111
61476 Kronberg, DE

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.07.2009

(72) Inventor/es: **Stamm, Johann;**
Rinne, Bernd;
Hess, Stefan;
Sachs, Hans-Jochen;
Sehr, Michael;
Bayer, Michael J.;
Nuber, Berthold y
Wagner, Martin

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.07.2009

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para aislar acetato de vinilo.

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para aislar acetato de vinilo a partir de una mezcla gaseosa que se genera en la reacción de etileno con ácido acético y oxígeno en catalizadores con contenido en paladio o en compuestos de paladio en la fase gaseosa, devolviéndose la solución de ácido acético obtenida en el lavador de gas circulante a la primera columna de destilación.
- 10 Es conocida la producción de acetato de vinilo mediante reacción de etileno con ácido acético y oxígeno o gases que contienen oxígeno en la fase gaseosa en catalizadores de lecho fijo. Generalmente, la reacción tiene lugar a presiones de 1 a 2,5 MPa y a temperaturas de 100 a 250°C. Catalizadores adecuados contienen una parte de metal precioso y una parte de activador. La parte del metal precioso está compuesta por paladio y/o sus compuestos; además, pueden estar presentes el oro o sus compuestos. La parte de activador está compuesta por compuestos de elementos de 15 grupo principal 1 y/o del grupo principal 2 y/o cadmio. Finalmente divididos, estos componentes activos se agregan a soportes, para los que generalmente se utiliza ácido silícico u óxido de aluminio.

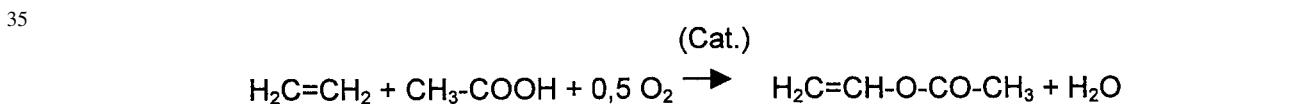
En general, el contenido de paladio en el catalizador oscila entre 0,5 y 5% en peso.

- 20 Si se emplea oro o uno de sus compuestos, debe añadirse en una proporción de 0,01 a 4% en peso.

Asimismo, cada activador individual se añade generalmente en una proporción entre 0,01 y 4% en peso. En los tres datos porcentuales indicados, la parte de metal de los componentes se basa en cada caso en la masa total del catalizador soporte. Se prefieren los siguientes catalizadores: paladio/elemento alcalino/cadmio, así como paladio/oro/elemento 25 alcalino, donde el paladio o el oro pueden encontrarse como metales o compuestos en el catalizador final y donde se prefiere el potasio como elemento alcalino. El potasio se emplea en forma de un carboxilato, especialmente en forma de acetato.

- 30 Se prefieren especialmente los catalizadores acetato de paladio/acetato de potasio/acetato de cadmio, así como acetato de paladio/acetoaurato de bario/acetato de potasio.

En el proceso catalítico de varias etapas resultan acetato de vinilo y agua en cantidades equimolares, como se representa en la siguiente ecuación bruta:



- 40 De la oxidación total del etileno, que no se puede evitar completamente, resultan CO₂ y agua:



- 45 De esta forma se produce más de 1 mol de agua por mol de acetato de vinilo; en general, el peso del agua representa aproximadamente un cuarto del peso del acetato de vinilo formado.

- 50 Además del CO₂, se forman pequeñas cantidades de otros productos secundarios, entre ellos también acetato de etilo, en una proporción de aproximadamente 1000-2000 ppm en peso, con respecto al acetato de vinilo formado.

- 55 El acetato de etilo sólo puede existir en acetato de vinilo puro en una cantidad máxima de 250 ppm en peso. La separación del acetato de etilo requiere un alto gasto energético y el estado conocido de la técnica maneja diferentes procedimientos para reducir el gasto energético en la purificación de acetato de vinilo durante la separación del acetato de etilo y otros productos secundarios.

- 60 La mezcla empleada para la reacción contiene un múltiplo de la cantidad estequiométrica necesaria de etileno. En consecuencia, el consumo de etileno de alrededor del 10% es relativamente bajo y el etileno que no reaccionó debe devolverse a la zona de reacción. El acetato de vinilo se suele separar de la mezcla de los productos de la reacción gaseosos mediante un proceso de múltiples etapas.

- Según el proceso descrito en el documento DE-A1-3 422 575, la mezcla gaseosa caliente que abandona el reactor de acetato de vinilo, compuesta esencialmente de etileno, ácido acético, acetato de vinilo, agua, dióxido de carbono, oxígeno y componentes inertes como, por ejemplo, nitrógeno y argón, y que contiene acetato de etilo, se introduce en una primera columna de destilación que funciona sin calentamiento adicional, en la denominada deshidratación previa. La mezcla gaseosa que sale por la parte superior de esta columna entra inicialmente en contacto, en un intercambiador de calor, con el reflujo de la columna de deshidratación previa, con lo que se enfriá la mezcla gaseosa mientras se calienta el reflujo. Luego, la mezcla gaseosa accede desde el intercambiador de calor, a un condensador. Se recoge

ES 2 323 541 T3

el material licuado en un recipiente recolector, que se utiliza para la separación en las fases acuosa de orgánica. Se elimina la fase acuosa, mientras que parte o la totalidad de la fase orgánica se devuelve como reflujo hacia la parte superior de la columna de deshidratación previa.

5 El material que no se licuó en el condensador sigue conteniendo acetato de vinilo gaseoso. Éste se separa por lavado de la mezcla gaseosa utilizando una columna de lavado accionada con ácido acético como líquido de lavado, denominada también lavador de gas circulante. El gas residual se devuelve al reactor. El gas que sale del fondo del lavador de gas circulante, así como el residuo de la fase orgánica licuada del condensado de la columna de deshidratación previa se recogen en otro recipiente, a menos que no se utilice la totalidad de la fase orgánica licuada del condensado como reflujo hacia la columna de deshidratación previa.

10 En el fondo de la columna de deshidratación previa resulta una mezcla compuesta de acetato de vinilo, ácido acético y aproximadamente la mitad del agua de reacción, así como productos secundarios. La otra mitad del agua de reacción se separó previamente sin aporte de energía y forma la fase acuosa del condensado que se forma al enfriar el vapor de cabeza de la columna de deshidratación previa.

15 El producto del fondo de la columna de deshidratación previa se introduce primeramente en un recipiente de recolección, también denominado recipiente recolector del acetato de vinilo bruto, y posteriormente se traslada a una segunda columna de destilación, la denominada columna azeotrópica. Se obtiene acetato de vinilo saturado en agua como producto de cabeza, una corriente lateral que contiene acetato de etilo, así como un producto de fondo, que se devuelve al sistema como ácido acético de reflujo. Se desecha la corriente lateral que contiene acetato de etilo. El acetato de vinilo saturado en agua que no se añade como reflujo a la parte superior de la segunda columna de destilación, se combina con el gas que sale del fondo del lavador de gas circulante y el resto de la fase orgánica licuada del condensado de la columna de deshidratación previa.

20 25 A continuación se añade la mezcla a una tercera columna de destilación, la denominada columna de deshidratación. Después de la condensación, el vapor de cabeza de esta columna se devuelve, casi en su totalidad, en forma de reflujo. La corriente de fondo lateral se divide en una fase acuosa y una orgánica, de las cuales se desecha la fase acuosa y la fase orgánica se añade de nuevo a la columna. Del fondo de la columna de deshidratación se retira una mezcla seca de acetato de vinilo/ácido acético que se añade a una cuarta columna, la denominada columna de acetato de vinilo puro. En esta columna resulta como producto de cabeza el acetato de vinilo que prácticamente no contiene acetato de etilo, mientras que el fondo de esta columna, que contiene ácido acético, componentes de alta ebullición y trazas de acetato de vinilo y de acetato de etilo, se devuelven al proceso después de eliminar una corriente parcial.

30 35 Otra variante del proceso conocido para elaborar el acetato de vinilo se conoce por el documento EP-A2-0 423 658. Según esta variante el producto del fondo del lavador de gas circulante no se combina directamente con el acetato de vinilo que contiene agua que resulta en la columna azeotrópica, sino que se transfiere primeramente a otra columna, en la que resulta como producto de cabeza un azeotropo acetato de vinilo/agua y como producto de fondo, ácido acético, que se devuelve al proceso. El acetato de vinilo acuoso que resulta en esta columna adicional se combina con el acetato de vinilo saturado en agua obtenido de la columna azeotrópica y es procesado de conformidad con el proceso según el documento DE-A1-3 422 575 en la columna de deshidratación dispuesta a continuación y la columna de acetato de vinilo puro. El proceso según el documento EP-A2-0 423 658 requiere aproximadamente el mismo gasto de energía de destilación para separar el acetato de etilo que el proceso según el documento DE-A1-3 422 575, pero necesita un menor número de placas en la columna, lo que redundaría en menores gastos de inversión. La parte no condensada del acetato de vinilo que procede de la columna de deshidratación previa, que se separó por lavado utilizando ácido acético en el lavador de gas circulante y resulta como solución acética, así como la fase orgánica del condensado de la columna de deshidratación previa, casi no contienen acetato de etilo y ya no es necesario liberar el acetato de etilo de estas corrientes de acetato de vinilo, operación que implicaría un gran consumo energético. No obstante, esta variante del proceso requiere el funcionamiento de una columna de destilación complementaria para separar el material que sale del fondo del lavador de gas circulante.

40 45 50 Los procesos de elaboración conocidos para obtener acetato de vinilo puro aún siguen presentando ciertas desventajas. Así, el material que sale del fondo del lavador de gas circulante y el material que sale del fondo de la columna de deshidratación previa contienen considerables cantidades de gases disueltos, sobre todo etileno. Al expandirse el material que sale del fondo de la columna de deshidratación previa y del lavador de gas circulante en el recipiente recolector del acetato de vinilo puro se libera una cantidad considerable de gas de recirculación que, con un gran gasto energético, debe comprimirse en un compresor de gas de recirculación, antes de ser devuelto al circuito de reacción. En general, el acetato de vinilo puro se expande desde una presión en el intervalo de 0,5 a 2,0 MPa a una presión de 0,02 a 0,2 MPa. El gas formado en la expansión contiene preponderantemente etileno, así como dióxido de carbono, nitrógeno y otros componentes inertes, como argón, al igual que partes orgánicas como ácido acético y pequeñas cantidades de acetato de vinilo y acetato de etilo. A este gas se lo designa también como gas de recirculación que se devuelve al proceso.

55 60 Una característica del proceso de elaboración conocido consiste en combinar la solución de ácido acético que resulta del material que sale del fondo del lavador de gas circulante con el acetato de vinilo saturado en agua del producto de cabeza de la columna azeotrópica y el residuo de la fase orgánica licuada del condensado de la columna de deshidratación previa. Por este motivo, se agrega a las etapas de purificación siguientes, que tienen lugar en la

ES 2 323 541 T3

columna de deshidratación dispuesta a continuación y en la columna de acetato de vinilo puro, una mezcla de ácido acético, de la que debe separarse ácido acético con un gran gasto energético. Además, la columna de deshidratación y la columna de acetato de vinilo puro deben estar hechas de materiales resistentes a la corrosión y al ácido acético.

5 Asimismo, el condensado de la columna de deshidratación previa que no se devuelve como reflujo a la parte superior de la columna de deshidratación previa sigue conteniendo una cierta cantidad de acetato de etilo. Ya que esta corriente de materiales se combina sólo después de pasar por la columna azeotrópica con el acetato de vinilo saturado en agua, que resulta como producto de cabeza en esa etapa, se aporta una corriente de materiales a la columna de deshidratación y a la del acetato de vinilo puro, de la que se puede separar el acetato de etilo sólo mediante un elevado 10 gasto energético.

Finalmente, es deseable mejorar la separación del agua y el acetato de etilo en una etapa de tratamiento que se remonte lo más atrás posible en el proceso, a fin evitar el arrastre de estos materiales no deseados a lo largo del 15 proceso de tratamiento total, así como no para incurrir en la destilación del acetato de vinilo puro, que insume gran cantidad de energía.

Por consiguiente, la invención se compone de un proceso para separar acetato de vinilo de la mezcla gaseosa que se forma en la reacción de etileno con ácido acético y oxígeno en la fase gaseosa, en catalizadores que contienen paladio o compuestos de paladio, en el que

- 20 a) se introduce, en una primera columna de destilación, la mezcla gaseosa que sale de la zona de reacción,
- b) se enfriá la mezcla gaseosa que sale de la parte superior de la primera columna de destilación a una temperatura comprendida entre -20 y +50°C, en que se separa el condensado resultante en una fase acuosa y una 25 fase orgánica,
- c) se retira la fase acuosa formada en el paso b),
- d) se devuelve la fase orgánica formada en la etapa b), de manera total o parcial, como reflujo a la parte superior de la primera columna de destilación usada en la etapa a), y se elimina una parte de la fase orgánica que no se usó como reflujo,
- e) se lava el gas que contiene acetato de vinilo, que no se condensó en la etapa b), en una columna de lavado con ácido acético acuoso al menos al 90% y con ello se obtiene una solución acética que contenga acetato de vinilo en el fondo,
- f) se aporta el producto del fondo de la etapa a), que contiene acetato de vinilo, acetato de etilo, ácido acético y agua, a un recipiente recolector y se expande bajo el líquido presión, formándose así un gas,
- 30 g) se aporta a una segunda columna de destilación el líquido obtenido de la expansión en la etapa f) y se elimina la corriente lateral que contiene acetato de etilo proveniente de una zona de acumulación ubicada sobre el fondo,
- h) se utiliza total o parcialmente el producto del fondo que contiene ácido acético y agua de la etapa g) para el lavado del gas en la etapa e),
- i) se enfriá el vapor de cabeza de la etapa g), separándose el condensado obtenido en una fase acuosa y una 35 fase orgánica,
- j) se elimina la fase acuosa formada en la etapa i),
- k) se vuelve a aportar una parte de la fase orgánica formada en la etapa i) como reflujo a la parte superior de la segunda columna de destilación utilizada en la etapa g) y se elimina la parte restante, caracterizado porque
- 40 l) se enfriá, en primer lugar, una parte del producto del fondo de la columna de lavado utilizada en la etapa e) mediante circulación por bombeo y se la devuelve al fondo de la columna de lavado utilizada en la etapa e), se retira la parte restante y la parte eliminada se calienta a una temperatura de al menos 30°C y se transfiere a la parte inferior de la primera columna de destilación utilizada en la etapa a),
- m) se descomprime la fase orgánica restante retirada en la etapa d), el gas formado en la descompresión se combina con el gas formado en la etapa f) y se devuelve el gas combinado al proceso,
- n) se combina la fase orgánica obtenida en la etapa m) con la fase orgánica obtenida en la etapa i) y se transfiere la parte restante de la fase orgánica retirada en la etapa k) que no se utilizó como reflujo a una 45 tercera columna de destilación,
- o) se enfriá el producto de cabeza de la tercera columna de destilación de la etapa n), y, con ello, se separan los componentes de bajo punto de ebullición y, con ello, el agua obtenida,

ES 2 323 541 T3

- 5 p) se transfiere el producto del fondo de la tercera columna de destilación de la etapa n) a una cuarta columna de destilación
- q) se retira el acetato de vinilo puro en la parte superior de la cuarta columna de destilación utilizada en la etapa p).

10 En la etapa a), preferentemente la mezcla gaseosa proveniente de la zona de reacción se enfriá inicialmente a una temperatura comprendida entre 115°C y 150°C en intercambio de calor en contracorriente con el gas en circulación más frío, que de este modo se enfriá y vuelve a la reacción. Con ello no tiene lugar ninguna condensación de las 15 porciones licuadas y la mezcla gaseosa se introduce en la primera columna de destilación, también llamada columna de deshidratación previa.

15 La cantidad de fase orgánica formada en la etapa b) depende de la temperatura de refrigeración de esta etapa. Se retira cualquier parte de la fase orgánica proveniente de la etapa b), que no se use para la etapa d) como reflujo y se descomprime en la etapa m) desde una etapa de presión de 0,5 a 2,0 MPa a una etapa de presión de 0,02 a 0,2 MPa, preferentemente de 0,1 a 0,15 MPa. El líquido que resulta en este caso se reúne en la etapa n) con la fase orgánica proveniente del producto de cabeza condensado de la segunda columna de destilación, también llamada columna azeotrópica (etapa i). Preferentemente, se combinan ambas fases orgánicas en el separador de fases de la 20 columna azeotrópica. La porción de la fase orgánica que no se devuelve como reflujo en la etapa n) a la parte superior de la columna azeotrópica se introduce a una tercera columna de destilación, que también se denomina columna de deshidratación.

25 Preferentemente, la temperatura de enfriamiento de la etapa b) y la proporción de la fase orgánica formada en b), utilizada como reflujo en la etapa d), se seleccionan de modo tal que contengan prácticamente el mínimo posible de acetato de vinilo, pero preferentemente la totalidad del acetato de etilo del producto de fondo de la etapa a).

30 Es característico del modo de trabajo de conformidad con la invención el funcionamiento de la columna de lavado utilizada en la etapa e) y la recirculación del material que sale del fondo de la columna de lavado a la parte inferior de la primera columna de destilación utilizada en la etapa a). Una parte de los productos del fondo de la columna de lavado, que se denomina también lavador de gas circulante, se transfiere mediante bombeo, por lo que se enfriá la parte del producto de fondo impulsado por la bomba y proveniente de la columna de lavado. Para enfriar el producto del fondo se emplean varios medios, conocidos para el experto en la técnica, por ejemplo, intercambiadores de calor. La parte del producto de fondo que no se transfiere a la bomba se retira de la columna de lavado, se calienta a una 35 temperatura de al menos 30°C, preferentemente de 60°C a 120°C, especialmente de 60°C a 100°C, y se transfiere a la parte inferior de la primera columna de destilación utilizada en la etapa a). De manera adecuada, para calentar el producto de fondo bombeado desde la columna de lavado, se lo hace pasar a través de un intercambiador de calor.

40 Preferentemente, se hacen pasar los productos de fondo calentados provenientes de la etapa l) a las placas 2 a 15, especialmente de la 5 a la 10, contadas desde el fondo de la columna, de la primera columna de destilación.

45 Como consecuencia del reflujo del producto de fondo calentado proveniente de la columna de lavado de la etapa e) a la parte inferior de la primera columna de destilación utilizada en la etapa a), la temperatura del material que sale de la columna de lavado, cuya temperatura oscila sin esta medida, en general, entre los 30 y los 50°C, aumenta considerablemente. Con ello, en una primera etapa, el material que sale del fondo se calienta a una temperatura de por lo menos 30°C, preferentemente de 60°C a 120°C y, especialmente, de 60°C a 100°C, por ejemplo en un intercambiador de calor. Cuando el material del fondo del lavador de gas circulante calentado se transfiere a la parte inferior de la primera columna de destilación, esta corriente de materiales se calienta nuevamente, en general a una temperatura de 50 80°C hasta 150°C, que corresponde también a la temperatura del material que sale del fondo de la primera columna de destilación. Este calentamiento del material que sale del fondo de la columna de lavado disminuye la solubilidad de los componentes gaseosos en el acetato de vinilo acético en bruto. Los componentes gaseosos, especialmente el etileno y el dióxido de carbono, se expulsan en gran medida a través de la parte superior de la primera columna de destilación y se devuelven al circuito de gas en un punto muy temprano del proceso de elaboración. En la descompresión del producto en bruto resulta, por consiguiente, una menor cantidad de gas. La descompresión tiene lugar en este caso 55 en un recipiente recolector, también llamado recipiente recolector de acetato de vinilo en bruto, desde una etapa de presión de 0,5 a 2,0 MPa a una etapa de presión de 0,02 a 0,2 MPa, preferentemente desde 0,1 a 0,15 MPa. El gas originado en la descompresión se designa también como gas de recirculación y contiene predominantemente etileno y dióxido de carbono y otros componentes inertes como nitrógeno y argón, así como componentes orgánicos como ácido acético y pequeñas cantidades de acetato de vinilo y acetato de etilo. En el reflujo del gas al proceso es necesario, 60 por tanto, un pequeño gasto de energía para comprimir nuevamente el gas de reflujo a la etapa de presión del reactor. Mediante el reflujo de conformidad con la invención del material del fondo proveniente de la columna de lavado de la etapa e) el compresor de gas de reflujo se descarga parcialmente, lo que implica un ahorro energético significativo.

65 Además, mediante la introducción de la solución acética proveniente de la columna de lavado en la parte inferior de la primera columna de destilación, preferentemente a las placas 2 a 15, especialmente de la 5 a la 10, contadas desde el fondo de la columna, se logra un efecto de lavado. Se lava el acetato de etilo en el fondo de la primera columna de destilación y se descarga por el fondo.

ES 2 323 541 T3

El acetato de vinilo se encuentra en el producto de fondo de la primera columna de destilación, en la solución de lavado acética formada en la etapa e), que se devuelve en la etapa l) a la parte inferior de la primera columna de destilación y en la parte de la fase orgánica formada en la etapa b) que no se utilizó como reflujo en la etapa d). El contenido de acetato de vinilo en estas tres corrientes de materiales depende del modo de operación de la instalación 5 y no es esencial para llevar a cabo el proceso de conformidad con la invención.

El producto de cabeza de la primera columna de destilación ya sólo contiene cantidades muy pequeñas de acetato de etilo, y el reflujo que se devuelve en la etapa d), así como la parte de la fase orgánica que no se utilizó como reflujo tienen un bajo contenido de acetato de etilo y pueden volverse a procesar sin medidas que hagan necesario retirar el 10 acetato de etilo. Para esa finalidad se descomprime la fase orgánica que se retiró en la etapa m) y se combina el líquido obtenido con la fase orgánica de la etapa i), resultante del producto de cabeza de la segunda columna de destilación, también denominada columna azeotrópica. Parte de las fases orgánicas unidas se devuelven como reflujo a la parte superior de la columna azeotrópica. El resto se transfiere a la tercera columna de destilación, también denominada columna de deshidratación (etapa n).

15 El gas que se origina en la descompresión de la etapa m) se denomina también gas de reflujo y presenta aproximadamente la misma composición que el gas de reflujo obtenido en la etapa f). Ambas corrientes de gas de reflujo se combinan, luego se vuelven a comprimir en un compresor de gas de reflujo y, posteriormente, se devuelven al proceso. Convenientemente, se combina el gas de reflujo reunido con el gas residual obtenido al lavar con ácido acético en 20 la etapa e), que también se denomina gas circulante. Las corrientes de gas combinadas se comprimen y, después de eliminar una porción que contiene componentes inertes, se devuelve al reactor de acetato de vinilo.

En el lavado de gas de la etapa e) se emplea al menos parte del producto del fondo de la segunda columna de destilación (etapa g)). El producto del fondo está constituido principalmente por ácido acético y contiene como máximo 25 un 10% en peso de agua. Una parte del producto del fondo que no necesaria en la etapa e) se devuelve, preferentemente, como ácido acético de reflujo al reactor, después de utilizarse una pequeña parte para eliminar elementos de alta ebullición y polímeros.

30 En la etapa n), la cantidad de fase orgánica combinada de las etapas i) y m) que se vuelven a circular como reflujo es preferentemente sólo la cantidad necesaria para que el vapor de cabeza de la segunda columna de destilación contenga muy poco acetato de etilo. La parte de la fase orgánica que no sea necesaria para este fin se transfiere a la tercera columna de destilación, también denominada columna de deshidratación.

35 En la etapa o) el producto de cabeza condensado de la tercera columna de destilación no es totalmente utilizado como reflujo, sino que se retira una parte suficiente como para separar los componentes de baja ebullición y el agua.

En la etapa p) los materiales que salen del fondo de la tercera columna de destilación, que se componen prácticamente 40 de acetato de vinilo seco, se añaden a una cuarta columna de destilación, la denominada columna de acetato de vinilo puro, de la que se retira el acetato de vinilo puro como producto de cabeza en (etapa q).

Las columnas de destilación primera, segunda, tercera y cuarta utilizadas en el proceso de elaboración del acetato de vinilo reivindicado se utilizan en la relación de temperatura, presión y reflujo que resulten de la utilización de la instalación.

45 El proceso de acuerdo con la invención se explica mediante la Figura 1. Las medidas conocidas en sí, como el agregado del estabilizador, no se indican.

La mezcla gaseosa recirculada, compuesta de etileno, oxígeno y CO₂, así como de componentes inertes y pequeñas 50 proporciones orgánicas, como ácido acético, también denominado gas circulante, se introduce por el conducto (1) a un vaporizador de ácido acético (2) configurado como columna de fondo, en el que la corriente gaseosa se carga con ácido acético que se aporta a través del conducto (3). La mezcla gaseosa que abandona el vaporizador de ácido acético (2) se aporta por un conducto calentado por vapor (4) al reactor de acetato de vinilo (5).

55 La mezcla gaseosa que abandona el reactor de acetato de vinilo (5), que en esencia está formada por etileno, ácido acético, acetato de vinilo, agua, dióxido de carbono, oxígeno, así como gases inertes como, por ejemplo, nitrógeno y argón, se introduce a través del conducto (6) a la primera columna de destilación, la columna de deshidratación previa (7). La columna de deshidratación previa (7) es de diseño conocido.

La mezcla gaseosa que abandona por la parte superior la columna de deshidratación previa (7) accede, a través de 60 un conducto (8) a un intercambiador de calor (9), donde se la somete a un intercambio de calor a contracorriente con el reflujo que ingresa a través del conducto (16) y se devuelve por el conducto (10) a la columna de deshidratación previa (7). La mezcla gaseosa accede desde el intercambiador de calor (9) por el conducto (11) a un condensador enfriado con agua (12), en el que se enfria a aproximadamente 35°C. Las porciones con ello licuadas acceden a través del conducto (13) al recipiente (14), donde se las recoge. La porción de líquido que sobrepasa un nivel determinado en el recipiente 65 recolector (14) se bombea nuevamente mediante una bomba (15) por el conducto (16), el intercambiador de calor (9) y el conducto (10) a la columna de deshidratación previa (7). Después de algún tiempo, el condensado que se acumula en el recipiente recolector (14) se divide en dos fases, (17) y (18); desde ahora se expulsa la fase acuosa (17) por el conducto (19) y solamente se bombea de vuelta la fase orgánica (18), total o parcialmente, por el conducto (16), el

ES 2 323 541 T3

intercambiador de calor (9) y el conducto (10) como reflujo hacia la parte superior de la columna de deshidratación previa (7).

- La mezcla gaseosa que abandona el condensador (12) por el conducto (20) se lava en la columna de lavado (21) (lavador de gas circulante) con el ácido acético introducido por el conducto (51) y se libera de las porciones de acetato de vinilo no condensado. El material del fondo proveniente del lavador de gas circulante (21) se separa y una corriente parcial se conduce mediante bombeo por el conducto (22) y se devuelve bajo enfriamiento mediante el intercambiador de calor (23) hacia la parte inferior del lavador de gas circulante (21), mientras que la otra parte del material del fondo se conduce por el conducto (24) a través de un intercambiador de calor (25), en el que el material que sale del fondo se calienta a una temperatura de por lo menos 30°C, preferentemente de 60 a 120°C y especialmente de 60 a 100°C. El material del fondo, así calentado, se bombea nuevamente a la parte inferior de la columna de deshidratación previa (7), preferentemente en las placas 2 a 15 y especialmente en la 5 a la 10, contadas desde el fondo de la columna.

- El gas residual o el gas circulante (etileno, oxígeno sin reaccionar y CO₂ formado como producto secundario) que abandona la columna de lavado (21) por el conducto (26) se combina con el gas de reflujo conducido por el conducto (35) que contiene principalmente etileno y además CO₂, componentes inertes como nitrógeno y argón, así como ácido acético y pequeñas cantidades de acetato de vinilo y acetato de etilo, se comprime mediante el compresor de gas circulante (27) se devuelve a través del conducto (1) y del vaporizador de ácido acético (2) al reactor (5). Una parte del gas circulante se retira como gas de escape por el conducto (28) para eliminar los componentes inertes. Por el conducto (29) se aporta etileno reciente y por el conducto (30) se agrega oxígeno reciente.

- El líquido obtenido en el fondo de la columna de deshidratación previa (7), que está compuesto principalmente por acetato de vinilo, ácido acético y agua y que contiene casi la totalidad de acetato de etilo, se aporta por el conducto (31) a un recipiente (32), también denominado recipiente recolector de acetato de vinilo en bruto, y se descomprime, preferentemente a una presión de 0,02 a 0,2 MPa, especialmente a una presión de 0,1 a 0,15 MPa. El gas de reflujo que se forma con ello, compuesto principalmente por etileno y además CO₂, componentes inertes, como nitrógeno y argón, así como componentes orgánicos, como ácido acético, se descarga a través del conducto (33), se combina con el gas de reflujo transferido desde el conducto (57), que presenta aproximadamente la misma composición, y después de comprimir en el compresor de gas de reflujo (34) a través del conducto (35), se combina con el gas circulante transferido a través del conducto (26), proveniente del lavador de gas circulante (21). La fase orgánica que resulta en el recipiente recolector de acetato de vinilo bruto (32), después de la descompresión, se retira a través del conducto (36) y se introduce en la segunda columna de destilación (37), también denominada columna azeotrópica.

- El vapor de cabeza de la segunda columna de destilación (37) se conduce por el conducto (38) en el condensador (39), donde se condensa. El condensado que accede a través del conducto (40) al separador de fases (41), se separa en una fase acuosa (42), que se elimina por el conducto (43), y una fase orgánica (44) que se combina con la fase orgánica transferida desde el conducto (58). La fase orgánica combinada en el separador de fases (41) se descarga mediante una bomba (45). Una parte de la fase orgánica descargada se añade, a través del conducto (46), a la parte superior de la columna azeotrópica (37) y allí sirve como reflujo. La parte que no se utiliza como reflujo se retira por el conducto (47) y se introduce en una tercera columna de destilación (48), la columna de deshidratación. El acetato de etilo que accede por el conducto (36) a la columna (37) se retira de una zona de acumulación por encima del fondo de la columna (37) a través del conducto (49). El producto de fondo de la columna (37) contiene prácticamente todo el ácido acético que resulta en la etapa de elaboración del acetato de vinilo, con un máximo del 10% en peso de agua, así como pequeñas cantidades de componentes de alto punto de ebullición o polímeros y sólo trazas de acetato de vinilo y acetato de etilo.

- El ácido acético acuoso se retira del fondo de la columna (37) por el conducto (50) y se divide. En función del diseño de la columna de lavado (21) y de la temperatura de los gases a lavar son necesarias distintas cantidades de ácido acético como líquido de lavado. La proporción necesaria para el lavado con ácido acético en la etapa e) se aporta por el conducto (51) y la bomba (52) a la columna de lavado (21). El resto se aporta utilizando la bomba (53) y el conducto (3) al vaporizador de ácido acético (2). Se agrega ácido acético reciente en una cantidad correspondiente al ácido acético consumido en la reacción a la parte superior del vaporizador de ácido acético (2) a través del conducto (54) y simultáneamente sirve como solución de lavado para el ácido acético recuperado y transferido por el conducto (3), que también se denomina ácido acético de reflujo.

- El resto de la fase orgánica (18) del recipiente recolector (14) se aporta por el conducto (55), en caso de que no toda la fase orgánica total (18) se utilice como reflujo en la columna de deshidratación previa (7), al recipiente de descompresión (56). El gas de reflujo formado durante la descompresión a una presión comprendida entre 0,02 a 0,2 MPa, preferentemente de 0,1 a 0,15 MPa, se evacúa por el conducto (57) y se combina con el gas de reflujo transferido por el conducto (33) y después de la condensación, por medio del compresor de gas de recirculación (34), se devuelve al proceso por el conducto (35).

- El líquido que resulta en el recipiente (56) se transfiere por el conducto (58) hacia un separador de fases (41), desde donde las fases orgánicas combinadas se transfieren parcialmente como reflujo por el conducto (46) a la columna azeotrópica (37) y se añaden parcialmente por el conducto (47) a la tercera columna de destilación (48), denominada también columna de deshidratación. El material que entra a la columna de deshidratación está prácticamente libre de ácido acético.

ES 2 323 541 T3

Los componentes de bajo punto de ebullición y los últimos restos de agua contenidos en el vapor de cabeza de la columna (48) se transfieren a través del conducto (59) y se expulsan del proceso de elaboración.

El acetato de vinilo, prácticamente anhidro, que resulta en el fondo de la columna (48), se transfiere por el conducto (60) hasta la cuarta columna de destilación (61), denominada también columna del acetato de vinilo puro. El vapor de cabeza de esta columna recorre el conducto (62) hacia el condensador (63). El condensado resultante es acetato de vinilo puro sin acetato de etilo. A través del conducto (64) se devuelve una pequeña parte de este acetato de vinilo como reflujo a la columna (61). A través del conducto (65) se retira acetato de vinilo puro. El producto de fondo de la columna (61), que contiene pequeñas cantidades de acetato de etilo, polímeros y componentes de alto punto de ebullición, se devuelve a través del conducto (66) y la bomba (67), a la columna (37). Desde el vaporizador de ácido acético (2), al que finalmente se devuelven los componentes de alto punto de ebullición y los polímeros, se retira una corriente parcial por el conducto (67) a fin de expulsar polímeros.

La medida esencial para el proceso de elaboración de acuerdo con la invención consiste en el reflujo del material del fondo acético calentado desde la columna de lavado (21) a la parte inferior de la columna de deshidratación previa (7), con lo que se vuelve a calentar el material del fondo acético de la columna de lavado. De manera sorprendente, esta medida tiene múltiples ventajas.

Mediante esta medida se logra disminuir la solubilidad de los componentes gaseosos contenidos en el material del fondo del lavador de gas circulante, especialmente etileno y dióxido de carbono, que se expulsan a través de la parte superior de la primera columna de destilación y en una etapa temprana del proceso se devuelven al gas circulante.

Con ello, durante la expansión se produce menos gas de reflujo, que se comprime en el compresor de gas de recirculación (34) con un menor gasto energético y se devuelve al proceso. De esta forma, se alivia la carga del compresor de gas de reflujo.

Mediante la introducción del material de fondo acético calentado de la columna de lavado (21) en la parte inferior de la columna de deshidratación previa (7) proporciona un efecto de lavado, con lo que se lava casi todo el acetato de etilo en el fondo de la columna de deshidratación previa (7) y se desecha a través del fondo. Solamente una cantidad muy pequeña de acetato de etilo se arrastra en la fase orgánica (18), que se acumula en el recipiente recolector (14). De este modo, la corriente de materiales recogida por el conducto (55) no contiene prácticamente acetato de etilo. Por ende, puede emplearse una cantidad mayor que la utilizada en el modelo de elaboración actual, lo que a su vez reduce la carga de la columna azeotrópica (37) e igualmente redundante en mayores ahorros de energía. De esta forma, la columna azeotrópica puede funcionar en una relación de reflujo significativamente menor con respecto al modelo de elaboración actual.

Asimismo, se descarga una mayor cantidad de agua a través de la parte superior de la columna de deshidratación previa (7), con lo que se puede aumentar la cantidad de agua que se obtiene en el recipiente (14). Por consiguiente, la eliminación del agua a través de la columna de deshidratación previa (7) funciona en forma más efectiva. De este modo, el agua se elimina en mayor medida en una etapa temprana del proceso y se reduce la carga de eliminación de agua en etapas posteriores del proceso.

Además, la totalidad del ácido acético se descarga con el material del fondo de la columna azeotrópica (37), de modo que el material que entra en la columna de deshidratación (48), y con ello también en la columna de acetato de vinilo puro (61), no contiene ácido acético. De esta manera, es posible evitar que se produzca corrosión causada por el ácido acético en estas partes de las instalaciones y es posible utilizar menores cantidades de materiales resistentes a la corrosión. Al evitar un contenido de ácido acético en el material que entra en la columna de acetato de vinilo puro (61) disminuye también el gasto de destilación para obtener acetato de vinilo puro, ya que es muy difícil eliminar los rastros de ácido acético del acetato de vinilo. Por lo tanto, la destilación para aislar acetato de vinilo puro puede lograrse empleando poca energía y a una baja proporción de reflujo, lo que en general significa un ahorro considerable de vapor.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para separar acetato de vinilo de una mezcla gaseosa que se forma en la reacción de etileno con ácido acético y oxígeno en la fase gaseosa, en catalizadores que contienen paladio o compuestos de paladio, en el que:
- a) se introduce, en una primera columna de destilación, la mezcla gaseosa que sale de la zona de reacción,
 - b) se enfriá la mezcla gaseosa que sale de la parte superior de la primera columna de destilación a una temperatura comprendida entre -20 y +50°C, en que se separa el condensado resultante en una fase acuosa y una fase orgánica,
 - c) se retira la fase acuosa formada en el paso b),
 - d) se devuelve la fase orgánica formada en la etapa b), de manera total o parcial, como reflujo a la parte superior de la primera columna de destilación usada en la etapa a), y se elimina una parte de la fase orgánica que no se usó como reflujo,
 - e) se lava el gas que contiene acetato de vinilo, que no se condensó en la etapa b), en una columna de lavado con ácido acético acuoso al menos al 90% y con ello se obtiene una solución acética que contenga acetato de vinilo en el fondo,
 - f) se aporta el producto del fondo de la etapa a), que contiene acetato de vinilo, acetato de etilo, ácido acético y agua, a un recipiente recolector y se expande bajo el líquido presión, formándose así un gas,
 - g) se aporta a una segunda columna de destilación el líquido obtenido de la expansión en la etapa f) y se elimina la corriente lateral que contiene acetato de etilo proveniente de una zona de acumulación ubicada sobre el fondo,
 - h) se utiliza total o parcialmente el producto del fondo que contiene ácido acético y agua de la etapa g) para el lavado del gas en la etapa e),
 - i) se enfriá el vapor de cabeza de la etapa g), separándose el condensado obtenido en una fase acuosa y una fase orgánica,
 - j) se elimina la fase acuosa formada en la etapa i),
 - k) se vuelve a aportar una parte de la fase orgánica formada en la etapa i) como reflujo a la parte superior de la segunda columna de destilación utilizada en la etapa g) y se elimina la parte restante, **caracterizado** porque
 - l) se enfriá, en primer lugar, una parte del producto del fondo de la columna de lavado utilizada en la etapa e) mediante circulación por bombeo y se la devuelve al fondo de la columna de lavado utilizada en la etapa e), se retira la parte restante y la parte eliminada se calienta a una temperatura de al menos 30°C y se transfiere a la parte inferior de la primera columna de destilación utilizada en la etapa a),
 - m) se descomprime la fase orgánica restante retirada en la etapa d), el gas formado en la descompresión se combina con el gas formado en la etapa f) y se devuelve el gas combinado al proceso,
 - n) se combina la fase orgánica obtenida en la etapa m) con la fase orgánica obtenida en la etapa i) y se transfiere la parte restante de la fase orgánica retirada en la etapa k) que no se utilizó como reflujo a una tercera columna de destilación,
 - o) se enfriá el producto de cabeza de la tercera columna de destilación de la etapa n), y, con ello, se separan los componentes de bajo punto de ebullición y, con ello, el agua obtenida,
 - p) se transfiere el producto del fondo de la tercera columna de destilación de la etapa n) a una cuarta columna de destilación
 - q) se retira el acetato de vinilo puro en la parte superior de la cuarta columna de destilación utilizada en la etapa p).

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque en la etapa l) el producto del fondo retirado de la columna de lavado se calienta a una temperatura de 60°C a 120°C, especialmente de 60°C a 100°C.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque el producto del fondo retirado en la etapa l) se añade en las placas 2 a 15, preferentemente en la 5 a la 10, contando desde el fondo de la columna, de la primera columna de destilación usada en la etapa a).

ES 2 323 541 T3

4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el reflujo del producto de fondo retirado en la etapa 1) a la primera columna de destilación utilizada en la etapa a), tiene lugar de modo que el material del fondo de la primera columna de destilación tiene una temperatura de entre 80°C y 150°C.
5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque en la etapa f) se expande el producto de fondo de la etapa a) en el recipiente recolector a una presión de 0,02 a 0,2 MPa, preferentemente, de 0,1 a 0,15 MPa.
- 10 6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque en la etapa m) se aporta una fase orgánica residual en la etapa d) a un recipiente de expansión y se expande a una presión de 0,02 a 0,2 MPa, preferentemente, de 0,1 a 0,15 MPa.
- 15 7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque la temperatura de enfriamiento en la etapa b) y la proporción de la fase orgánica formada en la etapa b), que se utilizó como reflujo en la etapa d), se eligen de tal modo que prácticamente está presente la totalidad del acetato de etilo en el producto de fondo de la primera columna de destilación.
- 20 8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque se aumenta la parte de la fase orgánica que no fue utilizada como reflujo en la etapa d), en donde las fases orgánicas que se combinan en un separador de fases en la etapa n) contienen la menor cantidad posible de acetato de etilo.
- 25 9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque en la etapa n) la cantidad de la fase orgánica combinada que se aporta como reflujo es la mínima necesaria para que el vapor de cabeza de la segunda columna de destilación contenga la menor cantidad posible de ácido acético y acetato de etilo.
10. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque en la etapa o) la cantidad de producto de cabeza enfriado que se añade como reflujo a la tercera columna de destilación es la cantidad necesaria para separar una parte suficiente de componente con bajo punto de ebullición y agua.
- 30 11. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque en la etapa a) la mezcla gaseosa que sale de la zona de reacción se enfriá primeramente a una temperatura de 115°C a 150°C por medio del gas circulante más frío del intercambiador de calor de contracorriente y solamente después se transfiere a la primera columna de destilación.

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

