



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 265 943**

⑮ Int. Cl.:

**C07C 67/055** (2006.01)

**C07C 69/15** (2006.01)

**C07C 51/215** (2006.01)

**C07C 53/08** (2006.01)

**C07C 5/48** (2006.01)

**C07C 11/04** (2006.01)

⑫

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **00935075 .2**

⑯ Fecha de presentación : **19.05.2000**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1296925**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **02.04.2003**

⑭ Título: **Proceso para la producción de acetato de vinilo.**

⑮ Titular/es: **Celanese International Corporation**  
**1601 West LBJ Freeway**  
**Dallas, Texas 75381, US**

⑯ Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.03.2007**

⑯ Inventor/es: **Zeyss, Sabine;**  
**Dingerdisen, Uwe y**  
**Fritch, John**

⑯ Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.03.2007**

⑯ Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 265 943 T3

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

Proceso para la producción de acetato de vinilo.

5 La presente invención se refiere en general a un proceso integrado para la producción de acetato de vinilo y en particular a un proceso integrado para la producción de acetato de vinilo a partir de un material de alimentación gaseoso que comprende esencialmente etano.

10 El acetato de vinilo se prepara por lo general convencionalmente poniendo en contacto ácido acético y etileno con oxígeno molecular en presencia de un catalizador activo para la producción de acetato de vinilo. Convenientemente, el catalizador puede comprender paladio, un promotor de acetato de metal alcalino y un co-promotor opcional (por ejemplo, oro o cadmio) sobre un soporte de catalizador. El ácido acético producido por carbonilación requiere generalmente una purificación extensa para eliminar, entre otras cosas, los yoduros procedentes del sistema catalizador empleado generalmente, dado que los yoduros están reconocidos como venenos potenciales del catalizador de acetato de vinilo.

15 Combinaciones de procesos para producir acetato de vinilo se conocen en la técnica. Así, el documento WO 98/05620 da a conocer un proceso para la producción de acetato de vinilo y/o ácido acético, proceso que comprende poner en contacto primeramente etileno y/o etano con oxígeno para producir una primera corriente de producto que 20 comprende ácido acético, agua y etileno, poner en contacto en una segunda zona de reacción en presencia o ausencia de etileno y/o ácido acético adicionales la primera corriente de producto con oxígeno para producir una segunda corriente de producto que comprende acetato de vinilo, agua, ácido acético y opcionalmente etileno; separar la corriente de producto del segundo paso por destilación en una fracción azeotrópica de cabezas que comprende acetato de vinilo y agua y una fracción de base que comprende ácido acético; o bien recuperar ácido acético de la fracción de base y 25 reciclar opcionalmente la fracción de azeótropo o recuperar acetato de vinilo a partir de la fracción de azeótropo. Los catalizadores propuestos en el documento WO 98/05620 para la oxidación de etileno a ácido acético o etano a ácido acético son catalizadores de la fórmula



30

seleccionándose M de Cd, Au, Zn, Tl, metales alcalinos y metales alcalinotérreos; otros catalizadores para la oxidación de etano a ácido acético son catalizadores de la fórmula



35 seleccionándose M de Co, Cu, Re, Fe, Ni, Nb, Cr, W, U, Ta, Ti, Zr, Zn, Hf, Mn, Pt, Pd, Sn, Sb, Bi, Ce, As, Ag y Au o

40 catalizadores para la oxidación de etano y/o etileno a fin de formar etileno y/o ácido acético, catalizadores que comprenden los elementos A, X e Y, en donde

A es  $\text{Mo}_d\text{Re}_e\text{W}_f$  y en donde X es Cr, Mn, Nb, Ta, V o W y en donde Y es Bi, Ce, Co, Cu, Fe, K, Mg, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl o U.

45 Otros catalizadores para la oxidación de etano a ácido acético y etileno sugeridos en el documento WO 98/05620 son los de la fórmula



50

seleccionándose Z de Li, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Sc, Y, La, Ce, Al, Tl, Ti, Zr, Hf, Pb, Nb, Ta, As, Sb, Bi, Cr, W, U, Te, Fe, Co, Ni.

55 El documento US-A-5.185.308, que se cita en WO 98/05620 describe ejemplos en los cuales se alcanzan rendimientos espacio-tiempo comprendidos en el intervalo que va desde 555 a 993 g de acetato de vinilo por hora por litro de catalizador.

60 Es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso integrado para la producción de acetato de vinilo a partir de un material de alimentación gaseoso que comprende esencialmente etano como la única fuente de carbono externa de suministro de materias primas, exhibiendo el proceso rendimientos espacio-tiempo comprendidos en el intervalo de 100 a 2000 gramos de acetato de vinilo por hora por litro de catalizador, preferiblemente 500 a 1500 gramos de acetato de vinilo por hora por litro de catalizador.

65 De acuerdo con ello, la presente invención proporciona un proceso integrado para la producción de acetato de vinilo, que comprende los pasos de:

- 1) poner en contacto en una primera zona de reacción un material de alimentación gaseoso que comprende esencialmente etano con un gas que contiene oxígeno molecular en presencia de un catalizador para producir una primera corriente de producto que comprende ácido acético;
- 5 2) poner en contacto en una segunda zona de reacción un material de alimentación gaseoso que comprende esencialmente etano con un gas que contiene oxígeno molecular en presencia de un catalizador para producir una segunda corriente de producto que comprende etileno;
- 10 3) poner en contacto en una tercera zona de reacción en presencia o ausencia de etileno o ácido acético adicionales la primera corriente de producto gaseoso y la segunda corriente de producto gaseoso con un gas que contiene oxígeno molecular en presencia de un catalizador para producir una cuarta corriente de producto que comprende acetato de vinilo;
- 15 4) separar la corriente de producto del paso (3) y recuperar acetato de vinilo a partir de dicha corriente de producto del paso (3).

El proceso de acuerdo con la invención está basado en los descubrimientos de que una cierta clase de catalizadores es capaz de convertir etano en ácido acético o etileno con una selectividad muy alta y rendimiento espacio/tiempo muy alto. Dichas corrientes de producto etileno y ácido acético separadas pueden mezclarse luego en la relación apropiada y alimentarse directamente a un reactor para formar acetato de vinilo.

El uso de etano en lugar de etileno como material de alimentación tiene la ventaja de que el mismo está disponible en el gas natural. En el proceso de tratamiento del gas natural, se obtienen varias mezclas que contienen etano, las cuales por regla general se queman simplemente en la antorcha, pero que pueden utilizarse todas ellas como material de alimentación de carbono para la realización del proceso de la presente invención.

Especificamente ventajoso en el proceso integrado de acetato de vinilo de la presente invención es que, en principio, las infraestructuras, energías y servicios, y otras características pueden combinarse, requiriéndose por ejemplo un solo compresor del gas de alimentación y un solo sistema de lavado del gas residual, en tanto que los procesos separados de ácido acético y acetato de vinilo requieren cada uno su propio compresor del gas de alimentación y su propio sistema de lavado del gas residual.

Por combinación de los pasos 1, 2 y 3 de la presente invención, se precisan requerimientos reducidos de almacenamiento intermedio en comparación con los dos procesos separados. Todas estas ventajas conducen a costes reducidos de capital y operación.

De acuerdo con la invención, un material de alimentación gaseoso que comprende esencialmente etano se pone en contacto en una primera zona de reacción con un gas que contiene oxígeno molecular en presencia de un catalizador activo para la oxidación de etano a ácido acético a fin de producir una primera corriente de producto que comprende ácido acético.

El catalizador activo para la oxidación de etano a ácido acético puede comprender cualquier catalizador adecuado como se describe en el documento DE-A 197 45 902 que se incorpora en esta memoria por referencia. Estos catalizadores son de la fórmula



en la cual X e Y tienen el significado siguiente:

50 X se selecciona de uno o más elementos del grupo constituido por Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V, Te y W;

Y se selecciona de uno o más elementos del grupo constituido por B, Al, Ga, In, Pt, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Rh, Ir, Cu, Ag, Au, Fe, Ru, Os, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Nb, Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl y U

55 y en la cual a, b, c y d son relaciones de átomos-gramo y denotan

a = 1;

60 b = 0,0001-0,01; preferiblemente 0,0001-0,005

c = 0,4-1; preferiblemente 0,5-0,8 y

d = 0,005-1; preferiblemente 0,01-0,3.

65 Catalizadores preferidos son aquéllos en los cuales X es V e Y es Nb, Sb y Ca. Proporciones de Pd por encima del límite de átomos-gramos indicado favorecen la formación de dióxido de carbono; proporciones de Pd por debajo del límite de átomos-gramo indicado favorecen la formación de etileno y como consecuencia la for-

## ES 2 265 943 T3

mación de ácido acético. Un catalizador específicamente preferido para el proceso de acuerdo con la invención es  $\text{Mo}_{1,00}\text{Pd}_{0,00075}\text{V}_{0,55}\text{Nb}_{0,09}\text{Sb}_{0,01}\text{Ca}_{0,01}$ .

En la segunda zona de reacción -que está separada espacialmente de la primera zona de reacción- un material de alimentación gaseoso que comprende esencialmente etano se pone en contacto con un gas que contiene oxígeno molecular en presencia de un catalizador activo para la oxidación de etano a etileno a fin de producir una segunda corriente de producto que comprende etileno.

Los catalizadores activos para la oxidación de etano a etileno pueden comprender los mismos catalizadores que se han expuesto anteriormente para la oxidación de etano a ácido acético. Ambos procesos difieren en sus condiciones de reacción, especialmente en la presión total, el tiempo de residencia y el contenido de agua en el material de alimentación. La oxidación de etano a ácido acético es más favorable a presiones totales más altas en comparación con la deshidrogenación oxidante de etano a etileno. La formación de ácido acético es el producto de reacción preferido cuando se alimenta vapor junto con etano y el gas que contiene oxígeno molecular, si bien el vapor puede utilizarse facultativamente para la deshidrogenación oxidante de etano a etileno, pero no es absolutamente necesario. Catalizadores preferidos son aquéllos en los cuales X es V e Y es Nb, Sb y Ca. Las proporciones de Pd por encima del límite de átomos-gramo indicado favorecen la formación de dióxido de carbono; las proporciones de Pd por debajo del límite de átomos-gramo indicado favorecen la formación de etileno. Un catalizador específicamente preferido para el proceso de acuerdo con la invención es  $\text{Mo}_{1,00}\text{Pd}_{0,00075}\text{V}_{0,55}\text{Nb}_{0,09}\text{Sb}_{0,01}\text{Ca}_{0,01}$ .

Catalizadores útiles para la deshidrogenación oxidante de etano a etileno pueden ser también óxidos basados en V-Al, V-Nb-Al, Cr-Nb-Al y Cr-Ta-Al que han sido descritos brevemente (Liu, Y.; Cong, P.; Doolen, R.D.; Turner, H.W.; Weinberg, H.; Second Int. Symposium on Deactivation and Testing of Catalysts Presented Before the Division of Petroleum Chemistry, Inc.; 219<sup>th</sup> National Meeting, ACS, San Francisco, CA, 26-31 de marzo de 2000; 298-302).

Además, varias otras patentes describen más generalmente la deshidrogenación oxidante de parafinas. En esta memoria deberían citarse ilustrativamente tres patentes que describen la deshidrogenación oxidante de parafinas sobre catalizadores basados en óxido de Ni. V.g., U.S. 4.752.342 describe el uso de un catalizador de óxidos Ni-P-Sn impurificado con álcali, GB 2 050 188 describe catalizadores Ni-Pb, y U.S. 3.886.090 describe catalizadores de óxidos Ni-Mg que están modificados con varios otros elementos.

Es una ventaja de la presente invención que la relación de selectividad para ácido acético a selectividad para etileno que se forma en la primera zona de reacción puede modificarse dentro de amplios intervalos, a saber desde 0 a 95% de cada uno por cambio de parámetros de reacción tales como temperatura de reacción, presión total, presiones parciales de las sustancias reaccionantes, tiempo de residencia, etc.

Las reacciones en la primera y la segunda zona de reacción se llevan a cabo preferiblemente de tal modo que las cantidades de ácido acético y etileno formadas en estas reacciones se encuentran en una relación apropiada a fin de que la primera y la segunda corrientes de producto puedan alimentarse directamente a la tercera zona de reacción para formar acetato de vinilo sin necesidad de añadir cantidades adicionales de ácido acético o etileno.

Los catalizadores activos para la oxidación de etano pueden utilizarse con o sin soporte. Ejemplos de soportes adecuados incluyen sílice, tierra de diatomeas, montmorillonita, alúmina, sílice-alúmina, óxido de zirconio, óxido de titanio, carburo de silicio, carbono activado y mezclas de los mismos. El catalizador activo para la oxidación de etano puede utilizarse en la forma de un lecho fijo o fluidizado.

El gas que contiene oxígeno molecular utilizado en todas las zonas de reacción puede ser aire o un gas más o menos rico que el aire en oxígeno molecular. Un gas adecuado puede ser, por ejemplo, oxígeno diluido con un diluyente adecuado, por ejemplo nitrógeno o dióxido de carbono. Preferiblemente, el gas que contiene oxígeno molecular se alimenta a la primera y la segunda zonas de reacción independientemente del material de alimentación de etano.

El material de alimentación de etano del proceso de la presente invención puede ser sustancialmente puro, o estar ligeramente diluido con otros gases tales como el que se genera por separación del gas natural, es decir, v.g. 90% en peso (informe PERP "Natural Gas Liquids Extraction 94/95 S4, p. 60") o puede tratarse de mezclas con uno o más de nitrógeno, dióxido de carbono, hidrógeno y niveles bajos de alquenos/alcanos C3/C4. Deben excluirse los venenos del catalizador tales como azufre. Análogamente, es ventajoso minimizar la cantidad de acetileno. La cantidad de componentes inertes está limitada únicamente por factores económicos.

El paso (1) del proceso de la presente invención puede llevarse a cabo convenientemente haciendo pasar a través del catalizador etano, el gas que contiene oxígeno molecular, vapor y (en caso necesario) componentes inertes adicionales. La cantidad de vapor puede estar comprendida convenientemente en el intervalo de 0 a 50% en volumen. La relación molar de etano a oxígeno puede estar comprendida convenientemente en el intervalo comprendido entre 1:1 y 10:1, con preferencia entre 2:1 y 8:1.

El paso (1) del proceso de la presente invención puede llevarse a cabo convenientemente a una temperatura comprendida entre 200 y 500°C, preferiblemente entre 200 y 400°C.

# ES 2 265 943 T3

El paso (1) del proceso de la presente invención puede llevarse a cabo convenientemente a presión atmosférica o superatmosférica, por ejemplo en el intervalo de 1 a 100 bar, preferiblemente de 1 a 50 bar.

5 Típicamente, en el paso (1) del proceso de la presente invención pueden alcanzarse conversiones de etano en el intervalo de 10 a 100%, especialmente 10 a 40%, dependiendo del concepto del reactor del paso (1), que puede ser también una cascada de reactores con material de alimentación intersticial de oxígeno.

10 Típicamente, en el paso (1) del proceso de la presente invención pueden alcanzarse conversiones de oxígeno en el intervalo de 90 a 100%.

15 En el paso (1) del proceso de la presente invención, el catalizador tiene convenientemente una productividad (“rendimiento espacio/tiempo” = STY) en el intervalo de 100 a 2000 gramos de ácido acético por hora por litro de catalizador, preferiblemente en el intervalo de 100 a 1500 gramos de ácido acético por hora y por litro de catalizador.

20 15 El paso (1) de la presente invención puede llevarse a cabo tanto en reactores de lecho fijo como en reactores de lecho fluidizado.

25 La corriente de producto gaseoso procedente del paso (1) comprende ácido acético y agua, y puede contener etano, etileno, oxígeno, nitrógeno y los subproductos, monóxido de carbono y dióxido de carbono. Usualmente, no se produce cantidad alguna o sólo cantidades muy pequeñas (< 100 ppm) de monóxido de carbono en el paso (1). En el caso en que se produce monóxido de carbono en cantidades mayores hasta 5%, éste puede -en caso necesario- eliminarse después del paso (1), v.g. por adsorción o por combustión a dióxido de carbono por medio de un gas que contiene oxígeno molecular. El ácido acético está presente en la corriente de producto gaseoso del paso (1), preferiblemente en una cantidad como la que se requiere para la conversión directa en acetato de vinilo con el etileno contenido en la segunda corriente de producto que se combinará con esta primera corriente de producto.

30 El paso (2) del proceso de la presente invención puede llevarse a cabo convenientemente haciendo pasar etano, el gas que contiene oxígeno molecular, vapor y (en caso necesario) inertes adicionales a través de catalizador. La cantidad de vapor puede estar comprendida convenientemente en el intervalo de 0 a 50% en volumen. La relación molar de etano a oxígeno puede estar comprendida convenientemente en el intervalo comprendido entre 1:1 y 10:1, con preferencia entre 2:1 y 8:1.

35 El paso (2) del proceso de la presente invención puede llevarse a cabo convenientemente a una temperatura de 200 a 500°C, preferiblemente 200 a 400°C.

40 El paso (2) del proceso de la presente invención puede llevarse a cabo convenientemente a presión atmosférica o super-atmosférica, por ejemplo en el intervalo de 1 a 50 bar, preferiblemente de 1 a 30 bar.

45 Típicamente, pueden alcanzarse conversiones de etano en el intervalo de 10 a 100%, especialmente 10 a 40% en el paso (2) del proceso de la presente invención, dependiendo del concepto de reactor del paso (2), que puede ser también una cascada de reactores con alimentación intersticial de oxígeno.

50 Típicamente, pueden alcanzarse conversiones de oxígeno en el intervalo de 90 a 100% en el paso (2) del proceso de la presente invención.

55 En el paso (2) del proceso de la presente invención, el catalizador tiene convenientemente una productividad (STY) en el intervalo de 100 a 2000 gramos de etileno por hora por litro de catalizador, preferiblemente en el intervalo de 100 a 1500 gramos de etileno por hora por litro de catalizador.

60 50 El paso (2) del proceso de la presente invención puede llevarse tanto en reactores de lecho fijo como en reactores de lecho fluidizado.

65 La corriente de producto gaseoso procedente del paso (2) comprende etileno y agua, y puede contener etano, ácido acético, oxígeno, nitrógeno y los subproductos, un óxido de carbono y dióxido de carbono. Usualmente, no se produce cantidad alguna o sólo cantidades muy pequeñas (< 100 ppm) de monóxido de carbono en el paso (2). En el caso en que se produce monóxido de carbono en cantidades mayores hasta 5%, éste puede -en caso necesario- eliminarse después del paso (2), v.g. por adsorción o por combustión a dióxido de carbono por medio de un gas que contiene oxígeno molecular. El etileno está presente en la corriente de producto gaseoso del paso (2) preferiblemente en una cantidad como la requerida para la conversión directa en acetato de vinilo con el ácido acético contenido en la primera corriente de producto que se combinará con esta segunda corriente de producto.

70 La relación etileno/ácido acético que es necesaria para alimentar el reactor de acetato de vinilo (paso (3)) de la presente invención puede ajustarse convenientemente por cambio de los parámetros de reacción del paso (1) y/o el paso (2), v.g. temperatura de reacción, presión total, velocidad espacial horaria del gas, presiones parciales de cada sustancia reaccionante y, especialmente, por variación de la presión parcial de vapor en el material de alimentación del paso (1).

El producto gaseoso del paso (1) y el producto gaseoso del paso (2) pueden alimentarse directamente a la tercera zona de reacción del paso (3) opcionalmente junto con gas que contiene oxígeno molecular adicional, opcionalmente etileno adicional y opcionalmente ácido acético adicional, que pueden tomarse preferiblemente del paso (4), la separación de acetato de vinilo.

5 El catalizador activo para la producción de acetato de vinilo que se utiliza en el paso (3) del proceso de la presente invención puede comprender cualquier catalizador adecuado conocido en la técnica, por ejemplo, como se describe en los documentos GB 1 559 540, US 5.185.308 y WO 99/08791.

10 El documento EP-A 0 330 853 describe catalizadores para la producción de acetato de vinilo totalmente impregnados que contienen Pd, K, Mn y Cd como promotor adicional en lugar de Au.

El documento GB 1 559 540 describe un catalizador activo para la preparación de acetato de vinilo por la reacción de etileno, ácido acético y oxígeno, estando constituido esencialmente el catalizador por:

15 (1) un soporte de catalizador que tiene un diámetro de partícula de 3 a 7 mm y un volumen de poros de 0,2 a 1,5 ml/g, teniendo una suspensión en agua al 10% en peso del soporte de catalizador un pH de 3,0 a 9,0,

20 (2) una aleación paladio-oro distribuida en una capa superficial del soporte del catalizador, extendiéndose la capa superficial menos de 0,5 mm desde la superficie del soporte, estando presente el paladio en la aleación en una cantidad de 1,5 a 5,0 gramos por litro de catalizador, y estando presente el oro en una cantidad de 0,5 a 2,25 gramos por litro de catalizador, y

25 (3) de 5 a 60 gramos por litro de catalizador de un acetato de metal alcalino.

25 El documento US 5.185.308 describe un catalizador con envoltura impregnado, activo para la producción de acetato de vinilo a partir de etileno, ácido acético y un gas que contiene oxígeno, estando constituido esencialmente el catalizador por:

30 (1) un soporte de catalizador que tiene un diámetro de partícula de aproximadamente 3 a aproximadamente 7 mm y un volumen de poros de 0,2 a 1,5 ml por gramo,

(2) paladio y oro distribuidos en la capa más externa de 1,0 mm de espesor de las partículas de soporte del catalizador, y

35 (3) desde aproximadamente 3,5 a aproximadamente 9,5% en peso de acetato de potasio, en donde la relación en peso de oro a paladio en dicho catalizador está comprendida en el intervalo de 0,6 a 1,25.

40 El documento WO 99/08791 describe un método para producir catalizadores que contienen nanopartículas metálicas sobre un soporte poroso, especialmente para la oxidación en fase gaseosa de etileno y ácido acético a fin de formar acetato de vinilo. La invención se refiere a un método para producir un catalizador que contiene uno o varios metales del grupo de los metales que comprenden los sub-grupos Ib y VIIb de la tabla periódica sobre partículas porosas de soporte, caracterizado por un primer paso en el cual uno o varios precursores del grupo de compuestos de los metales de los subgrupos Ib y VIIb de la tabla periódica se aplica o se aplican a un soporte poroso, y un segundo paso en el 45 cual el soporte poroso, preferiblemente nanoporoso, al cual se ha aplicado al menos un precursor se trata con al menos un agente de reducción, para obtener las nanopartículas metálicas producidas *in situ* en los poros de dicho soporte.

Típicamente, el paso (3) del proceso de la presente invención se lleva a cabo en un sistema heterogéneo, estando presentes las sustancias reaccionantes en la fase gaseosa.

50 El gas que contiene oxígeno molecular utilizado en el paso (3) del proceso de la presente invención puede comprender gas que contiene oxígeno molecular sin reaccionar procedente del paso (1) o (2) y/o gas que contiene oxígeno molecular adicional. Preferiblemente, al menos algo del gas que contiene oxígeno molecular se alimenta a la tercera zona de reacción independientemente de las sustancias reaccionantes ácido acético y etileno.

55 El paso (3) de la presente invención puede realizarse convenientemente a una temperatura en el intervalo de 140 a 220°C.

60 El paso (3) del proceso de la presente invención puede realizarse convenientemente a una presión en el intervalo de 1 a 100 bar.

El paso (3) puede realizarse en cualquier diseño de reactor adecuado capaz de disipar el grado de reacción de una manera apropiada; soluciones técnicas preferidas son reactores de lecho fijo o lecho fluidizado.

65 En el paso (3) del proceso de la presente invención pueden alcanzarse conversiones de ácido acético en el intervalo de 5 a 50%.

En el paso (3) de la presente invención pueden alcanzarse conversiones de oxígeno en el intervalo de 20 a 100%.

## ES 2 265 943 T3

En el paso (3) del proceso de la presente invención, el catalizador tiene convenientemente una productividad (STY) en el intervalo de 100 a 2000 gramos de acetato de vinilo por hora por litro de catalizador, pero es también adecuado un valor >10.000 gramos de acetato de vinilo por hora por litro de catalizador.

5 La tercera corriente de producto del paso (3) del proceso comprende acetato de vinilo y agua y opcionalmente además ácido acético sin reaccionar, etileno, etano, nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y posiblemente trazas presentes de otros subproductos. En un paso intermedio entre el paso (3) y el paso (4) del proceso de la invención se prefiere separar etileno, etano, monóxido de carbono y dióxido de carbono, en su caso, de la tercera corriente de producto, convenientemente como una fracción gaseosa de cabezas de una columna de lavado, por cuya 10 base se retira una fracción líquida que comprende acetato de vinilo, agua y ácido acético.

La tercera corriente de producto del paso (3) que comprende acetato de vinilo, agua y ácido acético, con o sin el paso de lavado intermedio, se separa en el paso (4) por destilación en una fracción azeotrópica de cabezas que comprende acetato de vinilo y agua y una fracción de base que comprende ácido acético.

15 El acetato de vinilo se recupera de la fracción azeotrópica separada del paso (3), convenientemente por ejemplo por decantación. El acetato de vinilo recuperado puede, en caso deseado, purificarse ulteriormente de manera conocida. La fracción de base que comprende ácido acético separada en el paso (3) se recicla preferiblemente, con o preferiblemente sin purificación ulterior, al paso (3) del proceso.

20 El Rendimiento Espacio-Tiempo (STY) global de acetato de vinilo (referido a etano) producido en el proceso está comprendido en el intervalo de 100 a 5000, preferiblemente en el intervalo de 500 a 1500 gramos de acetato de vinilo por hora por litro de catalizador.

25 El rendimiento global puede ajustarse de diversas maneras que incluyen ajustar independientemente las relaciones de sustancias reaccionantes y/o las condiciones de reacción del paso (1) y/o el paso (2) y/o el paso (3) del proceso, por ejemplo por ajuste independiente de la o las concentraciones de oxígeno y/o las temperaturas y presiones de reacción.

El proceso de la presente invención se ilustrará a continuación por ejemplo con referencia a la Figura 1 que 30 representa en forma esquemática un aparato para uso en el proceso de la presente invención.

El aparato comprende una primera zona de reacción (1), una segunda zona de reacción (2), una tercera zona de reacción (3) y una columna lavadora (4).

35 Durante el uso, un gas que contiene oxígeno molecular, vapor opcional y un material de alimentación gaseoso que comprende esencialmente etano (5) se alimentan a la primera zona de reacción (1) que contiene un catalizador activo para la oxidación de etano a fin de formar ácido acético. Dependiendo de la escala del proceso, la primera zona de reacción (1) puede comprender un solo reactor o varios reactores en paralelo o en serie. La primera zona de reacción 40 puede comprender también una cascada de reactores, en la cual entre los reactores individuales puede alimentarse gas que contiene oxígeno molecular adicional. Una primera corriente de producto gaseoso que comprende ácido acético, material de alimentación sin reaccionar, opcionalmente gas que contiene oxígeno molecular no consumido y agua junto con monóxido de carbono, dióxido de carbono, e inertes se retira de la primera zona de reacción (1).

45 La segunda zona de reacción (2) se alimenta con un gas que contiene oxígeno molecular, vapor opcional y un material de alimentación gaseoso que contiene esencialmente etano (6). La zona de reacción (2) contiene un catalizador activo para la oxidación de etano a fin de formar etileno. Dependiendo de la escala del proceso, la segunda zona de reacción (2) puede comprender un solo reactor o varios reactores en paralelo o en serie. La segunda zona de reacción 50 puede comprender también una cascada de reactores, en la cual entre los reactores individuales puede alimentarse gas que contiene oxígeno molecular adicional. Una segunda corriente de producto gaseoso que comprende etileno, material de alimentación sin reaccionar, opcionalmente gas que contiene oxígeno molecular no consumido y agua junto con monóxido de carbono, dióxido de carbono, e inertes se retira de la segunda zona de reacción (2).

55 La primera y la segunda corrientes de producto se alimentan a la tercera zona de reacción (3). Gas que contiene oxígeno molecular adicional (7) puede mezclarse con la corriente de producto retirada de la primera y segunda zonas de reacción (1) y (2). En la tercera zona de reacción (3) se ponen en contacto ácido acético y etileno con gas que contiene oxígeno molecular en presencia de un catalizador activo para la producción de acetato de vinilo. Dependiendo de la escala del proceso, la tercera zona de reacción (3) puede comprender un solo reactor o varios reactores en paralelo o en serie. Una corriente de producto que comprende acetato de vinilo, agua, opcionalmente etano, subproductos gaseosos 60 y ácido acético y etileno sin reaccionar se retira de la tercera zona de reacción (3) y se alimenta a la columna lavadora (4) en la cual una corriente gaseosa que comprende etileno, y opcionalmente etano junto con inertes, monóxido de carbono y dióxido de carbono subproductos se retira por cabeza y se recicla a la primera o segunda zona de reacción (1)/(2). Una corriente líquida que comprende acetato de vinilo, agua, ácido acético sin reaccionar y posiblemente 65 presentes otros productos de punto de ebullición elevado del proceso se retira por la base de la columna lavadora (4) y se aísla el acetato de vinilo en equipo de la técnica anterior no representado. Por ejemplo, dicha corriente se alimenta a una columna de destilación en la cual se retiran acetato de vinilo y agua como un azeotropo y ácido acético, y otros productos de punto de ebullición elevado posiblemente presentes se retiran como una extracción por la base de la columna de destilación. El agua contenida en la corriente de cabezas de la columna de destilación puede prepararse

del acetato de vinilo en un decantador y una corriente de producto acetato de vinilo retirada del decantador se purifica por medios convencionales conocidos en la técnica.

El subproducto dióxido de carbono puede separarse por cualquier proceso técnico viable conocido en la técnica, 5 v.g. por absorción reversible en una solución acuosa de  $K_2CO_3$  que se regenera en una columna de desorción (no representada).

La invención se ilustra en los ejemplos siguientes.

## 10 Ejemplos

### *Preparación de los Catalizadores*

#### Ejemplo (1)

15 *Preparación del catalizador I:  $Mo_{1,00}Pd_{0,00075}V_{0,55}Nb_{0,09}Sb_{0,01}Ca_{0,01}O_x$*

Solución 1 80 g de molibdato de amonio (Riedel-de Haen) en 400 ml de agua.

20 Solución 2 29,4 g de metavanadato de amonio (Riedel-de Haen) en 400 ml de agua.

Solución 3 19,01 g de oxalato de niobio y amonio (H.C. Starck),

25 1,92 g de oxalato de antimonio (Pfaltz & Bauer), y

1,34 g de nitrato de calcio (Riedel-de Haen) en 200 ml de agua.

Solución 4 0,078 g de acetato de paladio(II) (Aldrich) en 200 ml de etanol.

30 Las soluciones 1, 2 y 3 se agitaron por separado a 70°C durante 15 minutos. A continuación, se vertió la solución 3 en la solución 2, y se agitaron juntas a 70°C durante 15 minutos más antes de añadir esto a la solución 1. Después de ello, se añadió la solución 4.

35 La mezcla resultante se evaporó para obtener un volumen total remanente de 800 ml. Esta mezcla se secó por pulverización a 180°C seguido por secado del polvo en aire estático a 12°C durante 2 horas y calcinación a 300°C durante 5 horas.

#### Ejemplo (2)

40 *Preparación del catalizador II:  $K,Pd,Au/TiO_2$*

45 Se disolvieron 2,11 g de acetato de paladio (Aldrich) y 1,32 g de acetato de oro en 30 ml de ácido acético. La preparación del acetato de oro empleado se describe v.g. en el documento US-A-4.933.204. Se añadieron 100 ml de soporte de  $TiO_2$  (pelets P25, Degussa, Hanau) a la solución de acetato de paladio y oro. A continuación, se evaporó la mayor parte del ácido acético utilizando un evaporador rotativo a 70°C, seguido por evaporación del resto utilizando una bomba de aceite a 60°C y finalmente en un armario de secado a vacío a 60°C durante 14 h.

50 Los pelets resultantes se redujeron con una mezcla gaseosa de 10% en volumen de hidrógeno en nitrógeno, mientras se hacía pasar el gas (40 l/h) directamente a través de los pelets a 500°C y 1 bar durante 1 h. Para la carga con iones potasio, los pelets reducidos se añadieron a una solución que contenía 4 g de acetato de potasio en 30 ml de agua, durante 15 minutos en un aparato mezclador.

55 A continuación, se evaporó el disolvente utilizando un evaporador rotativo. Los pelets se secaron a 100°C durante 14 h.

55 El catalizador II se preparó en tres lotes utilizando el mismo proceso; dichos lotes se denominan IIa, IIb y IIc, respectivamente.

60 A continuación, todos los catalizadores se prensaron, se trituraron y se tamizaron para obtener una fracción granular entre 0,35 y 0,70 mm para la realización de los ensayos catalíticos.

### *Ensayos Catalíticos*

65 Para la realización de la reacción catalítica descrita en los pasos (1), (2) y (3) de la presente invención, se utilizaron reactores de lecho fijo con paredes dobles que tenían un diámetro interior de 14 mm y 20 mm, respectivamente, y una longitud de 350 mm. El reactor se calentó por medio del tubo exterior con un baño de aceite. Típicamente, 5 ml y 15 ml de catalizador, respectivamente, se mezclaron parcialmente con algo de material inerte, v.g. típicamente gránulos o perlas de vidrio, cuarzo o alúmina en una relación en volumen de catalizador a material inerte de v.g. 2:1, 1:1, 1:2,

# ES 2 265 943 T3

1:5. Para reducir el volumen muerto del reactor, se llenó el mismo con material inerte (como se ha mencionado arriba) antes y después del lecho de catalizador. Los flujos volumétricos se ajustaron típicamente por medio de controladores de flujo másico y líquido, respectivamente.

5 El análisis de los productos de reacción se realizó por cromatografía gaseosa en línea.

Los resultados de las medidas catalíticas sobre los catalizadores I a XIII (Ejemplos (1 a 13)) para la realización de los pasos (1) y (2) de la presente invención utilizando un solo reactor se muestran en las Tablas 1 y 2. Las medidas del paso (1) (resultados presentados en la Tabla 1) se realizaron a 15 bar.

10 Los datos contenidos en las Tablas 1 y 2 se definen como sigue:

15 Conversión de etano [%] =  $(0,5*[CO] + 0,5*[CO_2] + [C_2H_4] + [CH_3COOH])/(0,5*[CO] + 0,5*[CO_2] + [C_2H_4] + [C_2H_6] + [CH_3COOH])*100$

20 Selectividad para etileno [%] =  $([C_2H_4])/([C_2H_4] + [CH_3COOH])*100$

25 Selectividad para ácido acético [%] =  $([CH_3COOH])/([CO] + 0,5*[CO_2] + [C_2H_4] + [CH_3COOH])*100$

con

25 [ ] = concentración en % molar

30 [C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>] = concentración de etano no convertido

35  $\tau$  [s] = volumen de catalizador (ml)/flujo volumétrico del gas (ml/s) en las condiciones de reacción

40 STY = g producto/(l catalizador\*h)

TABLA 1

45 *Resultados catalíticos sobre el catalizador I realizando la oxidación de etano a ácido acético*

Oper. No.	Condiciones de Reacción						Resultados				Rendto. Espacio-Tiempo
	T [°C]	$\tau$ [s]	V(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ) [ml/s]	V(O <sub>2</sub> ) [ml/s]	V(N <sub>2</sub> ) [ml/s]	V(H <sub>2</sub> O) [ml/h]	X(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ) [%]	S (HOAc) [%]	S (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) [%]	S (CO+CO <sub>2</sub> ) [%]	
1	280	14,8	1,0	0,2	0,8	1,4	13,3	91,5	0,7	7,8	235
2	280	7,4	2,0	0,4	1,6	2,9	10,5	90,4	3,5	6,0	362
3	300	7,1	2,0	0,4	1,6	2,9	13,2	89,0	2,0	9,0	447
4	300	4,8	3,0	0,6	2,4	4,3	11,3	87,2	5,5	7,3	564
5	300	4,1	3,5	0,7	2,8	5,0	10,2	86,2	7,4	6,4	584
6	300	3,7	4,0	0,8	3,2	5,0	9,9	84,1	9,2	6,6	630

60 En el paso (3) de la presente invención se utilizó el catalizador II (Ejemplo (2)) para la producción de acetato de vinilo. El ensayo catalítico se realizó a temperaturas de reacción en el intervalo de 150 a 170°C, a presiones de reacción de 8 a 9 bar.

65 Los resultados de las medidas catalíticas sobre el catalizador II (Ejemplo (2)) para realización del paso (3) de la presente invención se muestran en la Tabla 2.

## ES 2 265 943 T3

Los datos de la Tabla 2 se definen como sigue:

$$\text{Selectividad para acetato de vinilo (VAM) [%]} = ([\text{VAM}])/([\text{VAM}] + 0,5 \cdot [\text{CO}] + 0,5 \cdot [\text{CO}_2]) \cdot 100$$

5  
con

[ ] = concentración en % molar

10 STY = g producto/(l catalizador\*h)

TABLA 2

*Resultados catalíticos sobre el catalizador II realizando la síntesis de acetato de vinilo*

15

	Condiciones de Reacción		Resultados			
	No.	T [°C]	P [bar]	Selectividad S (VAM) [%]	Rendimiento STY [g/(hl)]	Espacio-Tiempo
20	a	155	9	98	1000	
25	a	160	9	98	1050	
30	a	170	9	96	1000	
35	b	160	9	98	1150	
40	b	170	9	97	700	
45	c	170	9	98	1300	

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso integrado para la producción de acetato de vinilo que comprende los pasos de:

5 1) poner en contacto en una primera zona de reacción un material de alimentación gaseoso que comprende esencialmente etano con un gas que contiene oxígeno molecular en presencia de un catalizador para producir una primera corriente de producto que comprende ácido acético;

10 2) poner en contacto en una segunda zona de reacción un material de alimentación gaseoso que comprende esencialmente etano con un gas que contiene oxígeno molecular en presencia de un catalizador para producir una segunda corriente de producto que comprende etileno;

15 3) poner en contacto en una tercera zona de reacción la primera corriente de producto gaseoso y la segunda corriente de producto gaseoso con un gas que contiene oxígeno molecular en presencia de un catalizador para producir una cuarta corriente de producto que comprende acetato de vinilo;

20 4) separar la corriente de producto del paso (3) y recuperar acetato de vinilo a partir de dicha corriente de producto del paso (3).

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el material de alimentación gaseoso para el paso (1) comprende etano, gas que contiene oxígeno molecular con una relación de etano a oxígeno en el intervalo comprendido entre 1:1 y 10:1, y 0 a 50% en volumen de vapor (basado en el volumen total del material de alimentación gaseoso).

25 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el cual el material de alimentación gaseoso para el paso (2) comprende etano, gas que contiene oxígeno molecular con una relación de etano a oxígeno en el intervalo comprendido entre 1:1 y 10:1.

30 4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el catalizador en la primera y/o segunda zona de reacción es de la fórmula



35 en la cual X e Y tienen el significado siguiente:

X se selecciona de uno o más elementos del grupo constituido por Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V, Te y W;

40 Y se selecciona de uno o más elementos del grupo constituido por B, Al, Ga, In, Pt, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Rh, Ir, Cu, Ag, Au, Fe, Ru, Os, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Nb, Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl y U

y en la cual a, b, c y d son relaciones de átomos-gramo y denotan

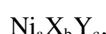
a = 1;

45 b = 0,0001-0,01; preferiblemente 0,0001-0,005

c = 0,4-1; preferiblemente 0,5-0,8 y

50 d = 0,005-1; preferiblemente 0,01-0,3.

5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual el catalizador en la segunda zona de reacción no es el descrito en la reivindicación 4, sino que es de la fórmula



55 en la cual X e Y tienen el significado siguiente:

X se selecciona de uno o más elementos del grupo constituido por Nb, V, Mo, Ti y W;

60 Y se selecciona de uno o más elementos del grupo constituido por B, Al, Ga, In, Pt, Pd, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Cr, Rh, Ir, Cu, Ag, Au, Fe, Te, Ta, Ru, Os, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Hf, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl y U,

y en la cual a, b y c son las relaciones atómicas con

65 a = 1,

b = 0-0,8, preferiblemente 0,05-0,5,

## ES 2 265 943 T3

c = 0-0,5, preferiblemente 0,001-0,3, y

si b = 0, entonces c > 0, y

5 si c = 0, entonces b > 0.

6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual etileno adicional y/o ácido acético procedente del gas de reciclo se alimenta a la tercera zona de reacción.

10 7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el gas que contiene oxígeno molecular se alimenta a la primera y/o segunda zona de reacción independientemente del material de alimentación de etano.

15 8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el gas que contiene oxígeno molecular se alimenta a la tercera zona de reacción independientemente de las sustancias reaccionantes ácido acético y etileno.

20

25

30

35

40

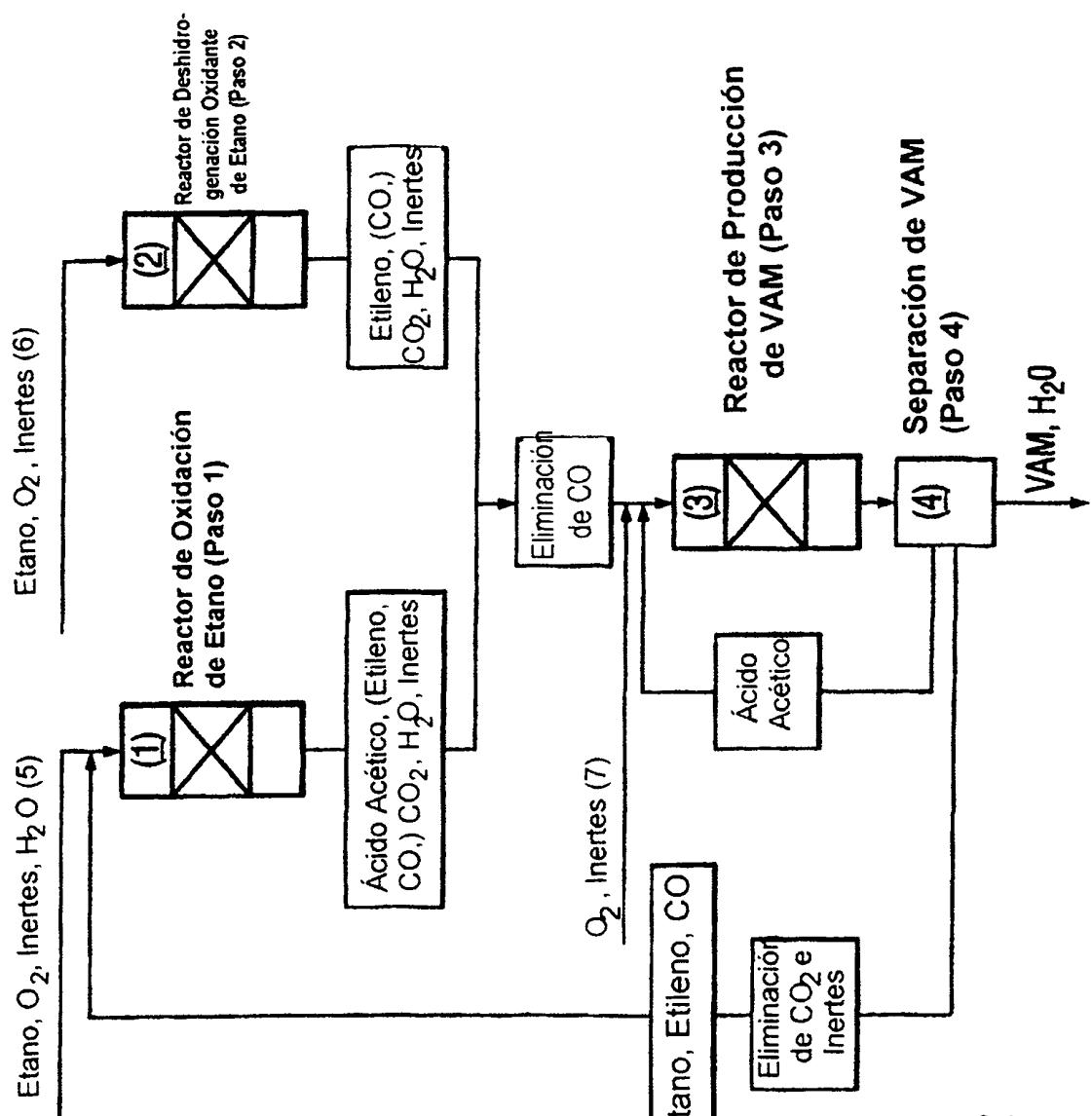
45

50

55

60

65

**Fig. 4**