

I.Q.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-065367-00000-0000

Fecha: 2011-05-26 16:10:32 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 59



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

PCT
SOLICITUD

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE N°

11-65367

54. TÍTULO PROCESO INTEGRADO PARA LA PRODUCCIÓN DE ACETATO DE
VINILO A PARTIR DE ÁCIDO ACÉTICO VÍA ETILENO.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C07C 67/05

71. SOLICITANTE CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION.

DOMICILIO Dallas, Texas, Estados Unidos de América

74. APODERADO DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D.C.

Pde, C
14-06-2011



No. 11-065367- -00000-0000

Fecha: 2011-05-26 16:10:32 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 59

**FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

SOLICITUD DE:

1

☒

Patente de Invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☒

Capítulo I.

☐

Capítulo II.

2

**SOLICITANTE
(71)**

Nombre: CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION.

Dirección: 1601 West LBJ Freeway, Dallas, Texas 75234-6034, Estados Unidos de América.

Nacionalidad o domicilio: Dallas, Texas, Estados Unidos de América.

Lugar de Constitución: Texas, Estados Unidos de América.

Teléfono:

Fax:

E-mail

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Número

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO
(74)**

Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

Dirección: Carrera 11 No. 86-53, piso 6

Teléfono: 6 181088 **Fax:** 6350824

E-mail: clarkemodet@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Número 41.654.882
TP 20824 CSJ

4

**INVENTOR (ES)
(72)**

Nombre: VER HOJA ANEXA

Dirección:

Nacionalidad o domicilio:

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2009/006016

Fecha 06 de noviembre de 2009

Publicación Internacional No. WO 2010/056299 A1

Fecha 20 de mayo de 2010

6 **TÍTULO (54)** PROCESO INTEGRADO PARA LA PRODUCCIÓN DE ACETATO DE VINILO A PARTIR DE ÁCIDO ACÉTICO VÍA ETILENO.

7 **Clasificación Internacional (51)** C07C 67/05

8 **Prioridad**

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

Estados Unidos de América

(32) Fecha

14 de noviembre de 2008

(31) Número de Solicitud

12/291,949

9 **Comprobante de pago No.** 11-48199 // 11-48155 // 11- 36371

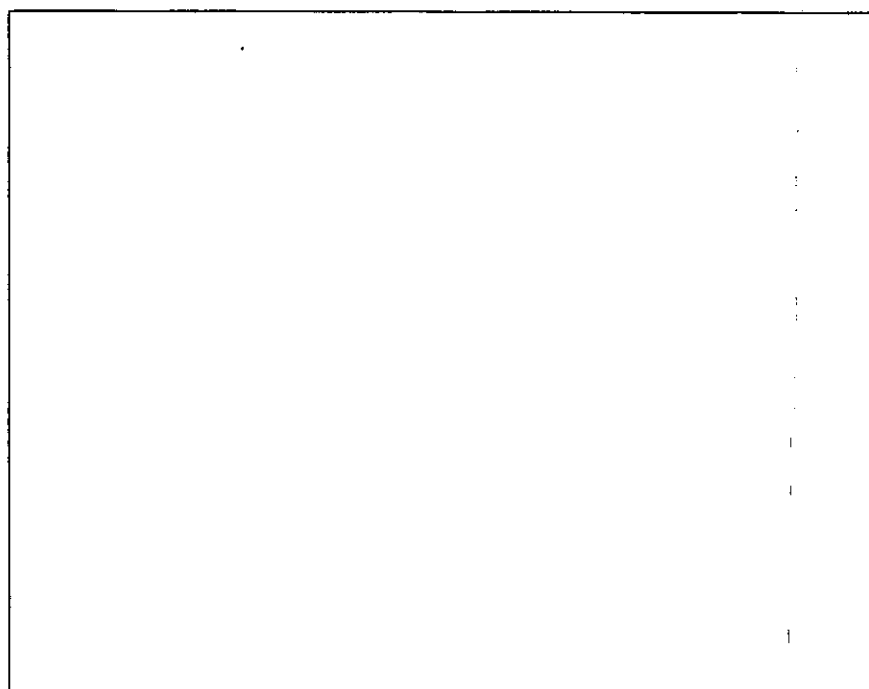
Fecha 19 de mayo de 2011 // 15 de abril de 2011

10

ANEXOS

- ☐ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Poderes si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia de contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 X 12 .
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional
- ☐ Otros

11 FIGURA CARACTERÍSTICA



12 Solicito la concesión de la patente

NOMBRE : DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:

C.C. 41.654.882

T.P. 20824

ANEXO
INVENTORES

- 1.) **JOHNSTON, Víctor, J.**
(3234 Pleasant Cove Court, Houston, Texas 77059-3234, Estados Unidos de América);
- 2.) **CHEN, Laiyuan**
(4223 Pine Blossom Trail, Houston, Texas 77059, Estados Unidos de América);
- 3.) **ZINK, James, H.**
(3219 Ivory Pointe Drive, League City, Texas 77575, Estados Unidos de América);
- 4.) **CHAPMAN, Josefina, T.**
(15427 Rocky Oak Court, Houston, Texas 77059, Estados Unidos de América);
- 5.) **KIMMICH, Barbara, F.**
(82B Anderson Hill Road, Bernardsville, New Jersey 07924, Estados Unidos de América);
- 6.) **REPMAN, Deborah, R.**
(138 Daffodil Street, Lake Jackson, Texas 77566, Estados Unidos de América).

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0048199

Bogotá D.C., Mayo 19 de 2011 - 16:45:00

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	155451494	19/05/2011	88.835.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	VR. UNIDITARIO	VR. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	571.000.00	571.000.00
				<u>\$571.000.00</u>

SON: **QUINIENTOS SETENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-065367 - 000000-0000

Fecha: 2011-05-26 16:10:32 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 59

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 6870000 Fax: (571) 5870264 Línea: 018000-610165 Call Center: (571) 6513240

Mayo 19 de 2011 - 16:43:29

3

P-2936

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0048155

Bogotá D.C., Mayo 19 de 2011 - 16:45:00

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	155451494	19/05/2011	88.835.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	VR.UNDITARIO	VR.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	3 PROC. REGISTRO DE MARCAS Y LEMAS COMERCIALES	728.000.00	728.000.00
				<u>\$728.000.00</u>

SON: **SETECIENTOS VEINTIOCHO MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-065367- -00000-0000

Fecha: 2011-05-26 16:10:32 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 59

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 8513240

Mayo 20 de 2011 - 08:03:50

4

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0036371

Bogotá D.C., Abril 15 de 2011 - 18:03:59

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	431342063	15/04/2011	108.185.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1 50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	1.000.00	1.000.00
				\$1.000.00
			=====	

SON: **MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-065367- -00000-0000

Fecha: 2011-05-26 16:10:32 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
 Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 59

5

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Abril 15 de 2011 - 18:06:40

RESUMEN DE LA INVENCION

Esta invención proporciona un proceso económico integrado de dos etapas para la producción de un monómero de acetato de vinilo (VAM) a partir de ácido acético en fase de vapor. En primer lugar, el ácido acético se hidrogena selectivamente sobre una composición con catalizador de hidrogenación para formar etileno ya sea en una zona de reactor individual o en una zona de reactor dual, en donde los productos hidrogenados intermediarios ya sea se deshidratan y/o desintegran para formar etileno. En una segunda etapa posterior, el etileno así formado se hace reaccionar con oxígeno molecular y ácido acético sobre un catalizador adecuado para formar el VAM. En una modalidad de esta invención, la reacción del ácido acético y el hidrógeno sobre un catalizador de hidrogenación y la reacción posterior sobre un catalizador de hidratación produce selectivamente etileno el cual se mezcla adicionalmente con ácido acético y oxígeno molecular y se hace reaccionar sobre un catalizador soportado de paladio/oro/potasio.

PROCESO INTEGRADO PARA LA PRODUCCIÓN DE
ACETATO DE VINILO A PARTIR DE ÁCIDO ACÉTICO VÍA ETILENO

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se relaciona en general con un
proceso integrado para la producción de un monómero de acetato de
vinilo (VAM) a partir de la reacción de ácido acético y etileno.
Más específicamente, la presente invención, se relaciona con un
proceso integrado en el cual el ácido acético se convierte a
10 etileno en una primera zona de reacción con el etileno que se
hace reaccionar además con ácido acético adicional en otra zona
de reacción para formar el VAM. La presente invención, también
se relaciona con un proceso integrado que incluye hidrogenar el
ácido acético utilizando una primera composición con catalizador
15 en una primera zona de reacción y deshidratar o desintegrar
intermediarios hidrogenados con un segundo catalizador en una
segunda zona de reacción para formar etileno. El etileno
proveniente de la segunda zona de reacción se hace reaccionar con
ácido acético adicional en una tercera zona de reacción para
20 producir el VAM.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Existe una necesidad bastante palpable por un proceso
económicamente viable para producir el VAM a partir de ácido
25 acético sin utilizar etileno de origen independientemente. El
VAM es un monómero importante en la producción de acetato de
polivinilo y productos de alcohol polivinílico entre otros usos
importantes. Debido al gas natural fluctuante y los precios del

7

petróleo crudo que contribuyen a variaciones en el costo del petróleo producido convencionalmente o el etileno originado del gas natural, una materia prima de alimentación importante utilizada en la elaboración del VAM, la necesidad por fuentes de etileno alternativas a costos redituables para producir el VAM se torna en lo más importante.

Actualmente se ha encontrado que el VAM se puede producir sin utilizar etileno de origen independientemente. Por ejemplo, es bien sabido que el gas de síntesis se puede reducir a metanol, lo cual de hecho es una forma preferida de fabricar metanol. El metanol así formado entonces se puede convertir selectivamente a ácido acético bajo condiciones de carbonilación catalítica lo cual es un proceso preferido para la fabricación de ácido acético. El ácido acético así formado entonces se puede convertir selectivamente a etileno bajo condiciones catalíticas adecuadas. Aunque no se conocen los procesos preferidos para esta conversión, la técnica anterior proporciona ciertos procesos para esta conversión de ácido acético a etileno aunque a bajas conversiones y rendimientos haciéndolo industrialmente poco adecuado.

Por ejemplo, se ha reportado que el etileno se puede producir a partir de diversos etilésteres en fase gaseosa a la variación de temperatura de 150-300°C sobre catalizadores de zeolita. Los tipos de etilésteres que se pueden emplear incluyen etilésteres de ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico. Véase, por ejemplo, la patente de los Estados Unidos No. 4,620,050 de *Cognion et al.*, donde se reporta selectivamente que será aceptable.

La patente de los Estados Unidos No. 4,270,015 de Knifton describe la obtención de etileno que implica un proceso de dos etapas en los cuales una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno (comúnmente conocido como gas de síntesis (syngas)) se hace reaccionar con ácido carboxílico que contiene 2 a 4 átomos de carbono para formar el etiléster correspondiente del ácido carboxílico el cual se piroliza posteriormente en una reactor de cuarzo a temperaturas elevadas en la variación de aproximadamente 200° hasta 600°C para obtener el etileno.

Las patente de los Estados Unidos No. 4,399,305 de Schreck describe la obtención de etileno de alta pureza a partir de acetato de etilo que emplea un catalizador desintegrador compuesto de una resina de ácido perfluorosulfónico vendido comercialmente con el nombre comercial NAFION® por E.I. DuPont de Nemours & Co.

Una vez que se haya producido el etileno, se requiere un procesamiento adicional con ácido acético para la conversión del VAM como se demuestra en la patente de los Estados Unidos No. 6,696,596 de Herzog et al., incorporada en la presente como referencia en su totalidad, la cual indica que es bien conocida la fabricación del VAM en una reacción en fase gaseosa con ácido acético y oxígeno o gases que contienen oxígeno sobre catalizadores de lecho fijo.

Los ejemplos adicionales de la fabricación del VAM a partir de etileno y ácido acético se establecen en la patente de los Estados Unidos No. 6,040,474 de Jobson et al., que describe la fabricación de ácido acético y/o acetato de vinilo utilizando dos zonas de reacción, en donde la primera zona de reacción

comprende etileno y/o etano para oxidación a ácido acético con la segunda zona de reacción que comprende ácido acético y etileno con las corrientes de productos que se separan posteriormente produciendo con esto acetato de vinilo. Véase, la patente de los Estados Unidos No. 6,476,261 de Ellis *et al.*, que describe un proceso de oxidación para la producción de alquenos y ácidos carboxílicos tales como etileno y ácido acético que se hacen reaccionar para formar acetato de vinilo demostrando que se puede utilizar más de una zona de reacción para formar el acetato de vinilo.

A partir de lo anterior, es evidente que los procesos existentes no tienen la selectividad necesaria para el etileno ni la técnica existente indica los materiales de partida distintos al ácido acético que son costosos y/o pretenden proporcionar productos distintos al etileno.

La presente invención utiliza etileno derivado de ácido acético para producir el VAM en un proceso integrado, que proporciona vías sintéticas alternativas, las cuales se pueden utilizar para una producción a costo más redituable.

20

SUMARIO DE LA INVENCION

Actualmente se ha encontrado inesperadamente que el VAM se puede producir sobre una escala industrial que implica un proceso integrado mediante el cual se produce el etileno a partir de ácido acético con alta selectividad y rendimiento, el cual se convierte al VAM en un paso posterior. La formación del VAM se denomina como "etapa 2" más adelante por conveniencia, mientras que la producción de etileno se denomina como "etapa 1". Cada

10

una de estas etapas, en especial la etapa 1, se puede llevar a cabo en más de un reactor, si así se desea, como será evidente a partir del análisis que sigue.

Con alta selectividad y rendimiento actualmente es posible producir el VAM económicamente en dos etapas a partir de ácido acético como la única materia prima de alimentación de C2. Por consiguiente, en una modalidad de la presente invención, se proporciona un proceso integrado en el cual el ácido acético se convierte directamente a etileno en una zona de reacción individual con el etileno que se hace reaccionar además con ácido acético adicional en otra zona de reacción para formar el VAM. En otra modalidad de la presente invención, también se proporciona un proceso integrado que incluye hidrogenar el ácido acético utilizando una primera composición con catalizador en una primera zona de reacción y deshidratar o desintegrar los intermediarios hidrogenados con un segundo catalizador en una segunda zona de reacción para formar etileno con alta selectividad, luego hacer reaccionar el etileno en una tercera zona de reacción con ácido acético para producir el VAM.

20

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La invención se describe en detalle más adelante con referencia a muchas modalidades para fines de ejemplificación e ilustración únicamente. Las modificaciones a modalidades particulares dentro del espíritu y alcance de la presente invención, establecidas en las reivindicaciones anexas, serán fácilmente evidentes para aquellos expertos en la técnica.

A menos que se defina más específicamente más adelante,

n

con la terminología, en el sentido en el que se utiliza en la presente, se proporciona su significado normal. % y términos semejantes se refieren a porcentaje molar a menos que se indique de otra manera.

5 "Conversión", se expresa como un porcentaje molar con base en ácido acético en la alimentación. La conversión de ácido acético (AcOH) se calcula a partir de los datos de cromatografía de gases (GC) utilizando la siguiente ecuación:

$$10 \text{ Conversión de ACOH}(\%) = 100 * \frac{\text{AcOH mmol dentro (corriente de alimentación)} - \text{AcOH mmol fuera (GC)}}{\text{AcOH mmol dentro (corriente de alimentación)}}$$

"Selectividad", se expresa como un porcentaje molar con base en el ácido acético convertido. Por ejemplo, si la conversión es 50% molar y el 50% molar del ácido acético
15 convertido se convierte a etileno, se hará referencia a la selectividad de etileno como el 50%. La selectividad se calcula a partir de los datos de cromatografía de gases (GC) como sigue:

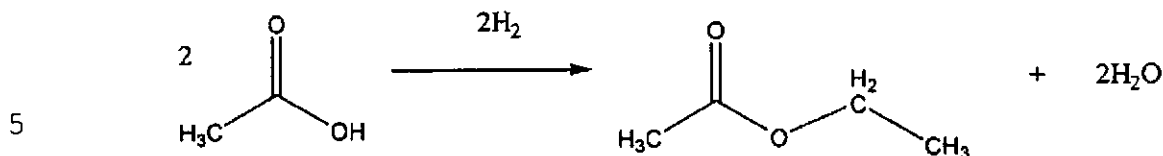
$$20 \text{ Selectividad del etileno, \%} = 100 * \frac{\text{etileno mmol fuera (GC)}}{\frac{\text{total de C mmol fuera (GC)}}{2} - \text{AcOH mmol fuera (GC)}}$$

Etapas 1. Formación de etileno a partir de ácido acético

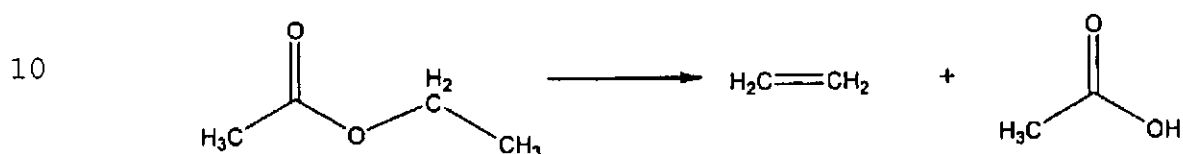
Para fines de conveniencia se hará referencia a la formación de etileno a partir de ácido acético como "etapa 1" del proceso inventivo si este aspecto del proceso se lleva a cabo en
25 una zonas de reacción o una serie de zonas de reacción como se describen en la presente.

Sin pretender estar vinculados por la teoría, se cree que la conversión de ácido acético a etileno de acuerdo con la

Etapa 1c: Hidrogenación de ácido acético a acetato de etilo.



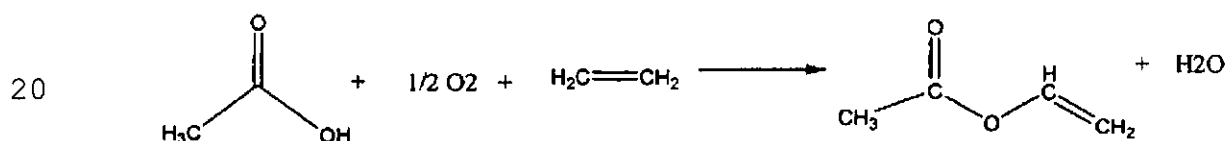
Etapa 2a: desintegración de acetato de etilo a etileno y ácido acético.



Etapa 2b: Deshidratación de etanol a etileno.



Etapa 2c: Adición oxidativa de ácido acético a etileno para formar el VAM.



De acuerdo con una modalidad de la presente invención, con respecto a la producción de etileno para la conversión adicional al VAM, la conversión del ácido acético al etileno se lleva a cabo en una zona de reacción individual que puede ser un lecho fijo individual, por ejemplo. El lecho fijo puede comprender una mezcla de diferentes partículas de catalizador o partículas de catalizador que incluye múltiples catalizadores.

14

Típicamente, en la zona de reacción se incluye al menos un catalizador de hidrogenación y opcionalmente también se incluye un catalizador de deshidratación y/o desintegración.

En la hidrogenación de ácido acético a etanol se pueden
5 emplear diversos catalizadores de hidrogenación conocidos por el experto en la técnica en el primer paso del proceso de esta invención. Los catalizadores de hidrogenación que son adecuados son los únicos que son catalizadores metálicos en un soporte adecuado. Como se observó anteriormente, se puede mencionar sin
10 ninguna limitación los siguientes catalizadores: cobre, cobalto, rutenio, níquel, aluminio, cromo, zinc, paladio y mezclas de los mismos. Típicamente, como un catalizador de hidrogenación se puede utilizar un metal individual, un catalizador bimetálico o un catalizador trimetálico sobre un soporte adecuado. De esta
15 forma, se prefieren particularmente ya sea cobre solo o en combinación con aluminio, cromo o zinc. De manera similar, se prefiere cobalto solo o en combinación con rutenio. Los ejemplos de metales adicionales que se pueden utilizar con cobalto como un segundo o tercer metal incluyen sin ninguna limitación lo
20 siguiente: platino, paladio, rodio, renio, iridio, cromo, cobre, estaño, molibdeno, tungsteno y vanadio.

Para soportar los catalizadores de esta invención se pueden utilizar diversos soportes de catalizador conocidos en la técnica. Los ejemplos de estos soportes incluyen sin ninguna
25 limitación, zeolita, óxido de hierro, sílice, alúmina, óxido de titanio, circonios, óxido de magnesio, silicato de calcio, carbón, grafito y una mezcla de los mismos. Los soportes preferidos son H ZSM-5, óxido de hierro, sílice, silicato de

calcio, carbón o grafito. También es importante observar que entre mayor sea la pureza de la sílice, en mayor medida se preferirá como un soporte en esta invención.

Los ejemplos específicos de catalizadores de hidrogenación soportados incluyen zeolita, tal como H-ZSM-5, óxido de hierro, sílice, alúmina, óxido de titanio, circonio, óxido de magnesio, silicato de calcio, carbón, grafito y una mezcla de los mismos. En particular, como se observó anteriormente, se prefieren cobres soportados sobre óxido de hierro, catalizador de cobre-aluminio, cobalto soportado sobre H-ZSM-5, un catalizador bimetalico de rutenio-cobalto soportado sobre sílice, cobalto soportado sobre carbón.

Unos cuantos de los catalizadores disponibles comercialmente incluyen los siguientes: catalizador de cobre-aluminio vendido con el nombre de T-4489 por Sud Chemie; catalizadores de cobre-zinc vendidos con el nombre de T-2130, de T-4427 y T-4492; catalizadores de cobre-cromo vendidos con el nombre de T-4419 y G-99B; y catalizadores de níquel vendidos con el nombre de NiSAT 310, C47-7-04, G-49, y G-69; todos vendidos por Sud Chemie. Se prefiere particularmente el catalizador de cobre-aluminio vendido con el nombre de T-4489.

La cantidad de carga metálica sobre un soporte no es muy decisiva en esta invención y puede variar en el intervalo entre aproximadamente 3 por ciento en peso hasta aproximadamente 10 por ciento en peso. Particularmente se prefiere una carga metálica entre aproximadamente 4 por ciento en peso hasta aproximadamente 6 por ciento en peso con base en el peso del soporte. De esta forma, por ejemplo, de 4 hasta 6 por ciento en

peso de cobre soportado sobre óxido de hierro en particular es un catalizador preferido.

La impregnación del metal se puede llevar a cabo utilizando cualquiera de los métodos conocidos en la técnica.

5 Típicamente, antes de la impregnación, los soportes se secan a 120°C y se configuran a partículas que tengan una distribución de tamaño en la variación de aproximadamente 0.2 hasta 0.4 mm. Opcionalmente, los soportes se pueden presionar, triturar y tamizar a una distribución de tamaño deseado. Se pueden emplear
10 cualquiera de los métodos conocidos para configurar los materiales de soporte en la distribución de tamaño deseado.

Para soportes que tengan baja área superficial, tales como por ejemplo, alfa-alúmina u óxido de hierro, se agregan soluciones metálicas en exceso hasta humedad completa o exceso de
15 impregnación líquidas para obtener cargas metálicas deseables.

Como se observó anteriormente, unos cuantos catalizadores de hidrogenación son bimetálicos. En general, en esos casos, un metal actúa como un metal promotor y el otro metal es el metal principal. Por ejemplo, para preparar los
20 catalizadores de hidrogenación de esta invención, se consideran serán los metales principales cobre, níquel, cobalto y hierro. El metal principal se puede combinar con un metal promotor tal como tungsteno, vanadio, molibdeno, cromo o zinc. Sin embargo, se debe observar que algunas veces el metal principal también
25 actúa como un metal promotor o viceversa. Por ejemplo, se puede utilizar níquel como un metal promotor cuando se utiliza hierro como un metal principal. Similarmente, se puede utilizar cromo como un metal principal junto con cobre (es decir, Cu-Cr como los

metales bimetálicos principales), que además se pueden combinar con metales promotores tales como cerio, magnesio o zinc.

Los catalizadores bimetálicos en general se impregnan en dos pasos. En primer lugar, se agrega el metal "promotor",
5 seguido por el metal "principal". Cada paso de impregnación va seguido por secado y calcinación. Los catalizadores bimetálicos también se pueden preparar mediante co-impregnación. En el caso de catalizadores trimetálicos que contienen Cu/Cr como se describió anteriormente, se puede utilizar una impregnación
10 secuencial, iniciando con la adición del metal "promotor". El segundo paso de impregnación puede implicar la co-impregnación de los dos metales principales, es decir, Cu y Cr. Por ejemplo, Cu-Cr-Ce sobre SiO_2 se pueden preparar mediante una primera impregnación de nitrato de cerio, seguida por la co-impregnación
15 de nitrato de cobre y cromo. Nuevamente, cada impregnación va seguida por secado y calcinaciones. En la mayoría de los casos, la impregnación se puede llevar a cabo utilizando soluciones de nitrato metálico. Sin embargo, también se pueden utilizar diversas de otras sales solubles que con la calcinación liberan
20 iones metálicos. Por ejemplo, las otras sales metálicas adecuadas para impregnación incluyen hidróxido de metal, óxido de metal, acetato metálico, óxido de metal de amonio, tal como heptamolibdato de amonio hexahidratado, ácidos metálicos, tales como solución de ácido perrénico, oxalato de metal, y lo
25 semejante.

Como ya se observó anteriormente, como catalizadores de soporte se pueden utilizar cualesquiera de las zeolitas conocidas. Se conocen en la técnica una amplia variedad de

catalizadores de zeolita entre los que se incluyen los sintéticos así como naturales, todos se pueden utilizar como catalizadores de soporte en esta invención. Más particularmente, se puede utilizar cualquier zeolita que tenga un diámetro de poro de al menos de aproximadamente 0.6 nm, de preferencia se pueden emplear entre estas zeolitas los catalizadores seleccionados del grupo que consiste de mordenitas, ZSM-5, una zeolita X y una zeolita Y.

La preparación de mordenitas de poro grande se describe, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos No. 4,018,514 de *Plummer* y en *Mol. Sieves Pap. Conf.*, 1967, 78, Soc. Chem. Ind. Londres, por D. DOMINE y J. QUOBEX.

La zeolita X se describe, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos No. 2,882,244 de *Milton* y la zeolita Y en la patente de los Estados Unidos No. 3,130,007 de *Breck*.

Se conocen en la técnica para la catálisis de reacciones químicas diversas zeolitas y materiales del tipo zeolita. Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos No. 3,702,886, de *Argauer*, expone una clase de zeolitas sintéticas, caracterizada como "Zeolita ZSM-5", que es efectiva para la catálisis de diversos procesos para conversión de hidrocarburos.

Las zeolitas adecuadas para el procedimiento de la invención pueden estar en forma básica, en forma parcial o totalmente acidificada, o en forma parcialmente desaluminada.

En otro aspecto, en la zona de reacción del proceso de esta invención se pueden emplear cualesquiera catalizadores para deshidratación conocidos. Típicamente, se emplea un catalizador de zeolita como un catalizador de deshidratación y puede soportar un catalizador de deshidrogenación. Mientras que se puede

utilizar cualquier zeolita que tenga un diámetro de poros de al menos aproximadamente 0.6 nm, de preferencia se emplean entre estas zeolitas los catalizadores de deshidratación seleccionados del grupo que consiste de mordenitas, ZSM-5, una zeolita X y una
5 zeolita Y.

Un catalizador de deshidratación activo, caracterizado como las zeolitas "H-ZSM-5" o "H-mordenita" se preparan a partir de la zeolita "ZSM-5" o zeolita de "mordenita" al reemplazar la mayoría, y en general al menos aproximadamente el 80% de los
10 cationes de la última zeolita con iones de hidrógeno utilizando técnicas bien conocidas en este campo. La zeolita con H-mordenita, por ejemplo, se preparó mediante la calcinación de la mordenita en forma de amonio a 500-550°C durante 4-8 horas. Si la forma de sodio de la mordenita se utiliza como un precursor,
15 la mordenita de sodio se intercambia iónicamente a la forma de amonio antes de la calcinación.

Estos catalizadores de zeolita esencialmente son aluminosilicatos cristalinos o en forma neutra una combinación de sílice y alúmina en una estructura cristalina bien definida. En
20 una clase particularmente preferida de catalizadores de zeolita para los fines de la presente invención, la proporción molar de SiO_2 a Al_2O_3 en estas zeolitas queda dentro de la proporción de aproximadamente 10 hasta 60.

Como se observó anteriormente, el etileno se produce
25 mediante deshidratación así como también la descomposición o "desintegración" de acetato de etilo a etileno y ácido acético. Esto simplemente se puede presentar como una desintegración térmica a temperaturas elevadas o puede ser una reacción

20

catalizada si así se desea, utilizando un catalizador de desintegración. Los catalizadores de desintegración adecuados incluyen resinas de ácido sulfónico tales como resinas de ácido perfluorosulfónico expuestas en la patente de los Estados Unidos No. 4,399,305 de *Schreck* observada anteriormente, la exposición de la misma se incorpora como referencia. Las zeolitas también son adecuadas como catalizadores de desintegración como se observa en la patente de los Estados Unidos No. 4,620,050 de *Cognion et al.*, la exposición de la misma también se incorpora como referencia. De esta forma, se puede utilizar un catalizador de zeolita para deshidratar concurrentemente el etanol a etileno y descomponer el acetato de etilo a etileno en un proceso bastante eficiente de la invención.

Las selectividades de ácido acético a etileno adecuadamente son mayores del 10% y mayores de al menos el 20%, a o al menos el 25% o hasta aproximadamente el 40% en los casos típicos. Dependiendo de la mezcla de subproductos, puede ser conveniente operar a selectividades intermedias, y reciclar productos tales como acetaldehído para hidrogenación y deshidratación adicionales proporcionan selectividad para productos no deseables tales como CO_2 que sigue siendo bajo.

De preferencia, para los fines del proceso de esta invención, el catalizador de hidrogenación adecuado es ya sea cobre sobre óxido de hierro o catalizador de cobre-aluminio, vendido con el nombre comercial de T-4489 por Sud Chemie, cobalto soportado sobre H-ZSM-5, un catalizador bimetalico, rutenio y cobalto soportados sobre sílice, y cobalto soportado sobre carbón. En esta modalidad del proceso de esta invención, la

21

carga de cobre sobre el soporte de óxido de hierro o en el catalizador de cobre-aluminio bimetálico típicamente está en la variación entre aproximadamente 3 por ciento en peso hasta aproximadamente 10 por ciento en peso, de preferencia está en la variación de 4 por ciento en peso hasta aproximadamente 6 por ciento en peso. Similarmente, la carga de cobalto sobre H-ZSM-5 o sílice o carbono es típicamente de aproximadamente 5 por ciento en peso. La cantidad de rutenio en el catalizador bimetálico también es de aproximadamente 5 por ciento en peso. Además, la hidrogenación y deshidratación del ácido acético se llevan a cabo a una presión justo lo suficiente para superar la caída de presión a través del lecho catalítico.

La reacción se puede llevar a cabo en el estado de vapor o líquido bajo una amplia variedad de condiciones. De preferencia, la reacción se lleva a cabo en la fase vapor. Se pueden emplear temperaturas de reacción, por ejemplo en la variación entre aproximadamente 200°C hasta aproximadamente 375°C, de preferencia entre aproximadamente 250°C hasta aproximadamente 350°C. La presión en general no es decisiva para la reacción y se pueden emplear presiones sub-atmosféricas, atmosféricas o súper-atmosféricas. Sin embargo, en la mayoría de los casos, la presión de la reacción estará en la variación de aproximadamente 1 hasta 30 atmósferas absolutas.

Aunque la reacción consume dos moles de hidrógeno por mol de ácido acético para producir un mol de etileno, la proporción molar real de ácido acético a hidrógeno en la corriente de alimentación se puede variar entre límites amplios, por ejemplo, de aproximadamente 100:1 hasta 1:100. Sin embargo,

se prefiere que esta proporción esté en la variación de aproximadamente 1:20 hasta 1:2.

Es bien conocido producir ácido acético a través de la carbonilación de metanol, la oxidación de acetaldehído, la oxidación de etileno, la fermentación oxidativa, y la fermentación anaeróbica etc. Ya que el petróleo y el gas natural se hacen más costosos, son de mayor interés los métodos para producir ácido acético y los intermediarios tales como metanol y monóxido de carbono a partir de fuentes alternativas de carbón.

De particular interés es la producción de ácido acético a partir de gas de síntesis (syngas) que se puede derivar de cualquier fuente de carbón adecuada. La patente de los Estados Unidos No. 6,232,352 de *Vidalin*, la exposición de la misma se incorpora en la presente como referencia, por ejemplo, muestra un método para retro-ajustar una planta de metanol para la fabricación de ácido acético. Mediante el retro-ajuste de una planta de metanol, los costos de grandes capitales asociados con la generación de CO para una planta de ácido acético nueva se reducen significativamente o se eliminan en gran medida. La totalidad o parte del syngas se desvía del ciclo de síntesis de metanol y se suministra a una unidad separadora para recuperar el CO y el hidrógeno, que luego se utilizan para producir ácido acético. Además del ácido acético, el proceso también se puede utilizar para la producción de hidrógeno que se utiliza junto con esta invención.

La patente de los Estados Unidos No. RE 35,377 de *Steinberg et al.*, también incorporada en la presente como referencia, proporciona un método para la producción de metanol

mediante la conversión de materiales carbonáceos tales como petróleo, hulla, gas natural y materiales de biomasa. El proceso incluye la hidrogasificación de materiales carbonáceos sólidos y/o líquidos para obtener un gas de proceso que se piroliza por vapor con gas natural adicional para formar el gas de síntesis. El syngas se convierte a metanol que se puede carbonilar a ácido acético. Asimismo, el método produce hidrógeno que se puede utilizar junto con esta invención como se observó anteriormente. Véase también, la patente de los Estados Unidos No. 5,821,111 de Grady et al., que expone un proceso para convertir biomasa residual a través de la gasificación en gas de síntesis así como también la patente de los Estados Unidos No. 6,685,754 de Kindig et al., las exposiciones de las mismas se incorporan en la presente como referencia.

El ácido acético se puede vaporizar a la temperatura de reacción, y luego se puede alimentar junto con el hidrógeno en un estado sin diluir o un estado diluido con un gas portador relativamente inerte, tal como nitrógeno, argón, helio, dióxido de carbono y lo semejante.

Alternativamente, el ácido acético en forma de vapor se puede extraer directamente como producto crudo del recipiente para centelleo de una unidad de carbonilación de metanol de la clase descrita en la patente de los Estados Unidos No. 6,657,078 de Scales et al., la exposición de la misma se incorpora como referencia. El producto de vapor crudo se puede alimentar directamente a las zona de reacción de la presente invención sin la necesidad de condensar el ácido acético y luz extrema o el retiro de agua, ahorrando en los costos totales del

24

procesamiento.

El tiempo de contacto o residencia también puede variar ampliamente, dependiendo de variables tales como la cantidad de ácido acético, el catalizador, el reactor, la temperatura y presión. Los tiempos de contacto típicos varían de una fracción de un segundo a más de varias horas cuando se utiliza un sistema catalizador distinto de un lecho fijo, con tiempo de contacto preferidos, al menos para las reacciones en fase de vapor, entre aproximadamente 0.5 y 100 segundos.

Típicamente, el catalizador se emplea en un reactor de lecho fijo por ejemplo, en la forma de una tubería alargada o tubo donde los reactivos, típicamente en la forma de vapor, se hacen pasar sobre o a través del catalizador. Se pueden emplear, si se desea, otros reactores, tales como los reactores de lecho fluidos o ebulliente. En algunos casos, es ventajoso utilizar el lecho catalizador junto con un material inerte tal como, lana de vidrio para regular la caída de presión de la corriente de reactivos a través del lecho catalizador y el tiempo de contacto de los compuestos de reactivos con las partículas del catalizador.

En uno de los ejemplos, se proporciona un proceso para la formación selectiva de etileno a partir de ácido acético que comprende: poner en contacto una corriente de alimentación de ácido acético e hidrógeno a una temperatura en la variación de aproximadamente 250°C hasta 350°C con un catalizador seleccionado de cobre soportado sobre óxido de hierro, catalizador de cobre-aluminio, cobalto soportado sobre H-ZSM-5, rutenio-cobalto soportado sobre sílice o cobalto soportado sobre carbón para

formar etileno.

En uno de los ejemplos, el catalizador preferido es cobre al 5 por ciento en peso sobre óxido de hierro, cobalto al 5 por ciento en peso sobre H-ZSM-5, cobalto al 5 por ciento en peso y rutenio al 5 por ciento en peso sobre sílice o cobalto al 5 en peso sobre carbón. En esta modalidad del proceso de esta invención, se prefiere que la reacción se lleve a cabo en la fase de vapor en un reactor tubular empacado con el lecho catalizador y a una temperatura en la variación de aproximadamente 250°C hasta 350°C y a una presión en la variación de aproximadamente 1 hasta 30 atmósferas absolutas, y el tiempo de contacto de los reactivos está en la variación de aproximadamente 0.5 y 100 segundos.

15 Etapa 2. Formación del VAM a partir de una corriente de
 producto gaseoso que contiene etileno y cantidades
 adicionales de ácido acético

Como se observó anteriormente, para fines de conveniencia, se hará referencia a la reacción del etileno formado en la etapa 1 con ácido acético adicional y oxígeno para formar el VAM como "etapa 2" del proceso inventivo en la presente, sin importar si están implicados o no en la conversión más de 2 pasos de proceso específicos.

En una segunda zona del reactor (o tercera dependiendo de los parámetros del proceso utilizado para la formación de la corriente de productos que contiene etileno) la corriente con el producto gaseoso proveniente del reactor de hidrogenación se pone en contacto adicional con un catalizador y una segunda

26

alimentación que contiene oxígeno molecular y cantidades adicionales de ácido acético. Se prefiere que las proporciones molares iguales de etileno y ácido acético se alimenten en esta zona del reactor.

5 Cualquiera de los catalizadores conocidos para la reacción, de activación del etileno con ácido acético para formar el VAM se pueden emplear en la etapa 2 del proceso de esta invención, por ejemplo, como se describe en la GB 1 559 540, las patentes de los Estados Unidos Nos. 5,185,308; 5,691,267; 10 6,114,571; y la WO 99/08791, la equivalente a la patente de los Estados Unidos No. 6,603,038. La EP-A 0 330 853 describe catalizadores impregnados para la producción del VAM que contiene paladio, potasio, manganeso y cadmio como un promotor adicional en lugar de oro. Véase también, la patente de los Estados Unidos 15 No. 6,852,877. Todas las referencias recién mencionadas se incorporan en la presente como referencia en su totalidad y se relacionan con la formación del VAM a partir de etileno, ácido acético y oxígeno.

La GB 1 559 540 describe catalizadores adecuados que se 20 pueden emplear en la preparación del VAM mediante la reacción de etileno, ácido acético y oxígeno, como se utiliza en el paso (d) del proceso de esta invención. El catalizador comprende: (1) un soporte de catalizador que tiene un diámetro de partícula de 3 hasta 7 mm y un volumen de poro de aproximadamente 0.2 hasta 1.5 25 ml/g, de una suspensión acuosa al 10% en peso del soporte catalizador que tiene un pH de aproximadamente 3.0 hasta 9.0, (2) una aleación de paladio-oro distribuida en una capa superficial del soporte catalizador, la capa superficial se extiende menos de

27

0.5 mm desde la superficie del soporte, el paladio en la aleación estará presente en una cantidad de aproximadamente 1.5 hasta 5.0 gramos por litro de catalizador, y el oro estará presente en una cantidad de aproximadamente 0.5 hasta 2.25 gramos por litro de catalizador, y (3) de 5 a 60 gramos por litro de catalizador de acetato de metal alcalino.

La patente de los Estados Unidos No. 5,185,308 de *Bartley et al.*, describe un catalizador impregnado laminar activo para la producción del VAM a partir de etileno, ácido acético y un gas que contiene oxígeno, el catalizador consiste esencialmente de (1) un soporte catalizador que tiene un diámetro de partícula entre aproximadamente 3 hasta aproximadamente 7 mm y un volumen de pro de 0.2 hasta 1.5 ml por gramo, (2) paladio y oro distribuidos en la capa externa con un espesor de 1.0 mm de las partículas con el soporte catalizador, y (3) entre aproximadamente 3.5 hasta aproximadamente 9.5% en peso de acetato de potasio en donde la proporción en peso de oro a paladio en el catalizador está en la variación de 0.6 hasta 1.25.

La patente de los Estados Unidos No. 5,691,267 de *Nicolau et al.*, describe un método para adición de oro de dos pasos para un catalizador utilizado en la formación de la fase gaseosa del VAM a partir de la reacción de etileno, oxígeno, y ácido acético. El catalizador se forma al (1) impregnar un portador catalizador con soluciones acuosas de una sal de paladio soluble en agua y una primera cantidad de un compuesto de oro soluble en agua tal como cloruro de sodio-paladio y cloruro áurico, (2) fijar los metales preciosos sobre el portador al precipitar los compuestos de paladio y oro insolubles en agua

mediante el tratamiento de los portadores impregnados con una solución básica reactiva tal como hidróxido de sodio acuoso que reacciona con los compuestos de paladio y oro para formar hidróxidos de paladio y oro sobre la superficie portadora, (3) lavar con agua para retirar el ión de cloruro (u otro anión), y (4) reducir todos los hidróxidos de metales preciosos a paladio y oro libres, en donde la mejora comprende (5) impregnar el portador con una segunda cantidad de un compuesto de oro soluble en agua posterior al fijado de una primera cantidad de un agente de oro soluble en agua, y (6) fijar la segunda cantidad de un compuesto de oro soluble en agua.

La patente de los Estados Unidos No. 6,114,571 de Abel et al., describe un catalizador para formar acetato de vinilo en la fase gaseosa a partir de etileno, ácido acético, y oxígeno o gases que contienen oxígeno en donde el catalizador consta de paladio, oro, boro, y compuestos de metal alcalino sobre un soporte. El catalizador se prepara al a) impregnar el soporte con compuestos de paladio y oro solubles; b) convertir los compuestos de paladio y oro solubles sobre el soporte en compuestos insolubles por medio de una solución alcalina; c) reducir los compuestos de paladio y oro insolubles sobre el soporte por medio de un agente reductor en fase líquida; d) lavar y posteriormente secar el soporte; e) impregnar el soporte con un compuesto de metal alcalino soluble; y f) por último secar el soporte a un máximo de 150°C, en donde se aplican al catalizador antes del secado final boro o compuestos de boro.

La WO 99/08791, el equivalente a la patente de los Estados Unidos No. 6,603,038 de Hagemeyer et al., describe un

29

método para producir catalizadores que contienen nanopartículas metálicas sobre un soporte poroso, en especial para la oxidación en fase gaseosa de etileno y ácido acético para formar el VAM. La invención se relaciona con un método para producir un catalizador que contiene uno o varios metales a partir del grupo de los metales que comprenden los subgrupos Ib y VIIIb de la tabla periódica sobre partículas de soporte poroso, caracterizado por un primer paso en el cual uno o varios precursores provenientes del grupo de compuestos de metales de los subgrupos Ib y VIIIb de la tabla periódica se aplica o se aplican a un soporte poroso, y un segundo paso en el cual el soporte poroso, de preferencia nanoporoso al cual se haya 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 del soporte.

Típicamente, la formación del VAM del proceso de la presente invención se lleva a cabo heterogéneamente con los reactivos que estarán presentes en fase gaseosa.

El gas que contiene oxígeno molecular en la formación del VAM en el proceso de la presente invención puede comprender otros gases inertes tales como nitrógeno. De preferencia el oxígeno molecular utilizado en la formación del VAM es aire.

La etapa 2 del proceso de la presente invención, adecuadamente se puede llevar a cabo a una temperatura en la variación de aproximadamente 140°C hasta 220°C. La etapa 2 del proceso de la presente invención, se puede llevar a cabo adecuadamente a una presión en la variación de aproximadamente 1 hasta 100 de atmósferas absolutas. La etapa 2 del proceso de la

30

presente invención, se puede llevar a cabo en cualquier diseño de reactor adecuado capaz de retirar el cabezal de reacción en una forma adecuada; las soluciones técnicas preferidas son reactores de lecho fijo o fluidizado como se describen en la presente.

5 Las conversiones de ácido acético en la variación de aproximadamente 5 hasta 50% se pueden alcanzar en la etapa 2 del proceso de la presente invención. Las conversiones de oxígeno en la variación de aproximadamente 20 hasta 100% se pueden alcanzar en la etapa 2 de la presente invención. En la etapa 2 del
10 proceso de la presente invención, el catalizador adecuadamente tiene una productividad (rendimiento en tiempo espacial, STY) en la variación de aproximadamente 100 hasta 2000 gramos de acetato de vinilo por hora por litro de catalizador, aunque también sean adecuados > 10000 gramos de acetato de vinilo por hora por litro
15 de catalizador.

Como ya se observó anteriormente, la corriente de productos gaseosos de la etapa 2 del proceso comprende el VAM y agua y opcionalmente también ácido acético sin reaccionar, etileno, acetato de etilo, etano, nitrógeno, monóxido de carbono,
20 dióxido de carbono y posiblemente trazas de otros subproductos. Entre la etapa 2 y el paso de separación del VAM del proceso de la invención se prefiere retirar el etileno, y el etano, el monóxido de carbono y dióxido de carbono, en su caso, de la corriente de producto, adecuadamente como una fracción gaseosa
25 superior desde una columna de depuración, en la cual una fracción líquida que comprende acetato de vinilo, agua y ácido acético se retira de la base.

La corriente del producto de la etapa 2 que comprende

31

el VAM, agua y ácido acético, con o sin el paso de depuración intermedio, se separa en el paso final mediante destilación en una fracción azeotrópica superior que comprende acetato de vinilo y agua y una fracción básica que comprende ácido acético.

5 El VAM se recupera de la fracción azeotrópica separada en el paso de proceso de la etapa 2 de la invención, adecuadamente por ejemplo mediante decantación. El VAM recuperado, si se desea, se puede purificar adicionalmente de una forma conocida. La fracción básica que comprende ácido acético
10 separado en la etapa 2 de preferencia se recicla, con o de preferencia sin purificación adicional, para la etapa 1 o, si se desea, para la etapa 2 del proceso.

Los siguientes ejemplos describen los procedimientos utilizados para la preparación de diversos catalizadores
15 empleados en el proceso de esta invención.

Ejemplo A

Preparación de cobre al 5 por ciento en peso sobre óxido de hierro

20 Óxido de hierro pulverizado y tamizado (95 g) de una distribución de tamaño de partícula uniforme de aproximadamente 0.2 mm se secó a 120°C en un horno bajo atmósfera de nitrógeno durante la noche y luego se enfrió a temperatura ambiente. A esto se agregó una solución de nitrato de cobre (17 g) en agua
25 destilada (100 ml). La suspensión resultante se secó en un horno calentado gradualmente a 110°C (>2 horas, 10°C/min.). La mezcla de catalizador impregnado luego se calcinó a 500°C (6 horas, 1°C/min).

32

Ejemplo B*Preparación de la zeolita H-mordenita*

La zeolita H-mordenita se preparó mediante la calcinación de la mordenita en forma de amonio a 500-550°C durante 4-8 horas. Si se utiliza como un precursor el sodio proveniente de la mordenita, la mordenita de sodio se somete a intercambio iónico para formar amonio antes de la calcinación.

10 **Ejemplo C***Preparación de cobalto al 5 por ciento en peso sobre H-ZSM-5*

El ejemplo A se repitió sustancialmente con excepción de la utilización de una cantidad adecuada de nitrato de cobalto hexahidratado como la sal metálica y H-ZSM-5 como el catalizador de soporte para preparar el cobalto al 5 por ciento en peso soportado sobre H-ZSM-5.

Ejemplo D

20 *Preparación cobalto al 5 por ciento en peso y rutenio al 5 por ciento en peso sobre sílice*

El ejemplo A se repitió sustancialmente con la excepción de la utilización de cantidades adecuadas de nitrato de cobalto hexahidratado y nitrato de rutenio-nitrosilo como las sales metálicas y sílice como el catalizador de soporte para preparar el cobalto al 5 por ciento en peso y el rutenio al 5 por ciento en peso soportado sobre sílice.

77

Ejemplo E

Preparación de cobalto al 5 por ciento en peso sobre carbono

El ejemplo A se repitió sustancialmente con excepción de la utilización de una cantidad adecuada de nitrato de cobalto hexahidratado como la sal metálica y carbón como el catalizador de soporte para preparar el cobalto al 5 por ciento en peso sobre carbono.

Ejemplo F

10 El catalizador de K, Pd, Au/TiO₂ para convertir etileno, ácido acético y oxígeno al VAM se preparó en general como sigue:

2.11 g de acetato de paladio (Aldrich) y 1.32 g de acetato de oro se disolvieron en 30 ml de ácido acético. La 15 preparación del acetato de oro empleado se describe por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos No. 4,933,204 de Warren, Jr. et al. 100 ml de soporte de TiO₂ (gránulos P25, Degussa, Hanau) se agregaron a la solución de acetato de paladio y oro. Luego, se evaporó la mayoría de ácido acético utilizando un evaporador 20 giratorio a 70°C, seguido por la evaporación del resto utilizando una bomba de petróleo a 60°C y por último en un gabinete de secado al vacío a 60°C durante 14 h.

Los gránulos resultantes se redujeron con una mezcla de gas de hidrógeno al 10% en volumen de nitrógeno, mientras que se 25 hizo pasar el gas (40 l/h) directamente a través de los gránulos a 500°C y 1.019 kg/cm² (1 bar) durante 1 h. Para la carga con iones de potasio, los gránulos reducidos se agregaron a una solución que contuvo 4 g de acetato de potasio y 30 ml de agua,

durante 15 minutos en un aparato para mezclado.

Luego, el solvente se evaporó utilizando un evaporador giratorio. Los gránulos se secaron a 100°C durante 14 h.

5 Ejemplo G

Preparación de Pd y Au

Un catalizador de acetato de vinilo que contiene Pd y Au para convertir una corriente de gas que contiene etileno, oxígeno o aire, y ácido acético en el VAM se preparó en general
10 como sigue:

el catalizador se preparó sobre soportes esféricos de sílice con diámetros de aproximadamente 5 mm (SudChemie). Los soportes de sílice se impregnan con una solución acuosa que contiene tetraclorato de sodio o paladio y tetracloroaurato de
15 sodio cantidades suficientes de tal forma que los catalizadores pudieran tener aproximadamente 7 gm/l de metal de paladio y aproximadamente de 7 gm/l de metal de oro cada uno.

Después de la impregnación, el portador se colocó en un roto-evaporador, sin vacío, y se trató con 283 ml de una solución
20 acuosa al 50% p/p de hidróxido de sodio. Los soportes se hicieron girar a aproximadamente 5 rpm durante aproximadamente 2.5 horas en una solución de hidróxido de sodio a una temperatura de 70°C mediante rotación en un baño de agua caliente. Los catalizadores resultantes se redujeron en una mezcla de gases de
25 etileno al 5% en nitrógeno guante aproximadamente 5 horas a una temperatura de aproximadamente 150°C a una magnitud de flujo de aproximadamente 0.5 SCFH (pies cúbicos estándar por hora) a presión atmosférica para reducir las sales metálicas a metal.

35

Los catalizadores luego se impregnaron nuevamente con una solución acuosa de tetracloroaurato de sodio y 1.65 gm de una solución de fijación acuosa de hidróxido de sodio al 50% p/p. Los catalizadores resultantes se redujeron en una mezcla de gases de 5% en nitrógeno durante aproximadamente 5 horas a una temperatura de aproximadamente 150°C a una magnitud de flujo de aproximadamente 0.5 SCFH (pies cúbicos estándar por hora) a presión atmosférica para reducir las sales de oro a metal de oro.

10 Ejemplo H

Preparación de Pd, Au, y K

Un catalizador para preparar acetato de vinilo en la fase gaseosa a partir de etileno, ácido acético, y oxígeno o gases que contienen oxígeno, en donde el catalizador en general se prepara como sigue:

250 ml de soportes esféricos de catalizador de dióxido de silicio que tienen un diámetro de 7.3 mm (Sud Chemie) se impregnaron con 85 ml de una solución acuosa que contiene 4.6 g de Na_2PdCl_4 y 1.4 g de NaAuCl_4 . La precipitación de los compuestos de metal insoluble se alcanza mediante la adición de 283 ml de una solución acuosa de 17 g de bórax. El recipiente luego se hace girar inmediatamente por medio de un evaporador giratorio, sin vacío, durante 2.5 horas a 5 revoluciones por minuto (rpm). La reducción se alcanza mediante la adición de 7 ml de hidrazina hidratada en 20 ml de agua y rotación inmediata del recipiente a 5 rpm durante 1 hora.

Los gránulos así obtenidos se secaron durante 1 hora a 100°C. El catalizador reducido se impregnó con una solución

acuosa que contiene 10 g de acetato de potasio y que tiene un volumen correspondiente a la capacidad de absorción del material de soporte seco. El catalizador luego se secó nuevamente.

5 Ejemplo I

Preparación de Pd, Au, y B

Un catalizador que contiene partículas metálicas nanotamaño sobre un soporte poroso para la oxidación en fase gaseosa del etileno y ácido acético para proporcionar acetato de vinilo se preparó como sigue:

200 g de soportes de SiO₂ (Siliperl AF125, Engelhard) que tienen un área superficial BET de 300 m²/g se rociaron discontinuamente a una temperatura de 30-32°C. con una solución de ácido clorhídrico de 3.33 g (18.8 mmol) de cloruro de paladio y 1.85 g (4.7 mmol) de ácido áurico en 500 ml de agua durante un periodo de 35 minutos en una unidad de recubrimiento.

Las esferas de soporte se secaron y rociaron posteriormente con 20 g de citrato tripotásico hidratado disuelto en 200 ml de agua durante un periodo de 25 minutos. A una velocidad de giro de tambor de 10 rpm, el rocío se lleva a cabo discontinuamente a 1.019 kg/cm² (1 bar). La temperatura de entrada (temperatura de aire caliente) es de 60°C. y la temperatura del producto es 32-30°C. Esto proporcionó un catalizador recubierto impregnado homogéneamente que tiene un espesor laminar de 400 µm. El diámetro de las partículas nanotamaños se determina por medio de TEM. El diámetro medio de partícula es 30 nm.

37

Análisis cromatográfico de gases (GC) de los productos

El análisis del producto se llevó a cabo mediante GC en línea. Un GC compacto de tres canales equipado con un detector para ionización de flama (FID) y 2 detectores de conducción 5 térmicas (TCD) se utilizaron para analizar los reactivos y productos. El canal frontal se equipó con un FID y una columna CP-Sil 5 (20 m) + WaxFFap (5 m) y se utilizó para cuantificar:

Acetaldehído

Etanol

10

Acetona

Acetato de metilo

Acetato de vinilo

Acetato de etilo

Ácido acético

15

Diacetato de etilenglicol

Etilenglicol

Diacetato de etilideno

Paraldehído

20

El canal medio se equipado con un TCD y una columna Porabond Q y se utilizó para cuantificar:

CO₂

Etileno

Etano

25

El canal posterior se equipo con un TCD y una columna Molsieve 5A y se utilizó para cuantificar:

Helio

hidrógeno

38

Nitrógeno

Metano

Monóxido de carbono

5 Antes de las reacciones, se determinó el tiempo de
retención de los diferentes componentes, se determinó mediante la
adición conocida con compuestos individuales y las GC y se
calibraron ya sea con un gas de calibración de composición
conocida o con soluciones líquidas de composiciones conocidas.
10 Esto permitió la determinación de los factores de respuesta para
los diversos componentes.

Los ejemplos 1 y 2 ilustran la formación de etileno en
una zona de reacción dual utilizando dos catalizadores,
catalizadores de hidrogenación y deshidratación, en la etapa 1
15 del proceso de esta invención.

Ejemplo 1

Los catalizadores que se utilizaron fueron un
catalizador de cobre sobre óxido de hierro, T-4489 adquirido de
20 Sud Chemie y una zeolita de H-mordenita preparada al reemplazar
con iones de hidrógeno casi a 500 ppm con base en el peso de la
zeolita de los iones de sodio en un catalizador de mordenita con
aluminosilicato de sodio preparado de acuerdo con la patente de
los Estados Unidos No. 4,018,514 de *Plummer* o equivalente en la
25 cuál la proporción de sílice a aluminio de preferencia está en la
variación entre aproximadamente 15:1 hasta aproximadamente 100:1.
Un catalizador adecuado es CBV21A disponible de Zeolyst
internacional, que tiene una proporción de sílice a alúmina de

79

aproximadamente 20:1.

En un reactor tubular hecho de acero inoxidable, que tiene un diámetro interno de 30 mm y capaz de ser calentado a una temperatura controlada, se arreglaron 30 ml de cobre al 5 por ciento en peso sobre un catalizador de óxido de hierro como la capa superior y 20 ml de H-mordenita como una capa inferior. La longitud del lecho catalizador combinado después de cambiar fue de aproximadamente 70 mm.

Un líquido de alimentación se compuesto esencialmente de ácido acético. El líquido de alimentación para la reacción se evaporó y se cargó sobre el reactor junto con el hidrógenos y helio como un gas portador con un gas combinado promedio con velocidad espacial por hora (GHSV) de 2500 hr^{-1} a una temperatura de 300°C y presiones de 7.031 kg/cm^2 (100 psig). La corriente de alimentación contuvo un porcentaje molar de ácido acético entre aproximadamente 6.1% hasta aproximadamente 7.3% y un porcentaje molar de hidrógeno entre aproximadamente 54.3% hasta aproximadamente 61.5%. La corriente de alimentación se suministró a la capa (superior) del catalizador de hidrogenación primero de tal forma que la corriente con los intermedios de ácido acético hidrogenado se pusieron entonces en contacto con la capa del catalizador de deshidratación. Una porción del vapor efluente del reactor se hizo pasar a través de una cromatografía de gases para análisis de los contenidos de los efluentes. La conversión de ácido acético fue del 65% y la selectividad de etileno fue del 85%. La selectividad para acetona fue del 3%, la selectividad para acetato de etilo fue del 2% y la selectividad para etanol fue del 0.6%. El dióxido de carbono fue

relativamente bajo; la selectividad medida para CO_2 del ácido acético convertido fue del 4%.

Ejemplo 2

5 Los catalizadores utilizados fueron cobre al 5 por ciento en peso sobre óxido de hierro preparado de acuerdo con el procedimiento del ejemplo A y una zeolita de H-mordenita preparada al reemplazar con iones de hidrógeno casi a 500 ppm con base en el peso de la zeolita de los iones de sodio en un
10 catalizador de mordenita con aluminosilicato de sodio como se observó anteriormente en el ejemplo 1.

El procedimiento como se estableció en el ejemplo 1 se repitió sustancialmente con una velocidad espacial por hora de gas (GHSV) combinado promedio de 2500 hr^{-1} de la corriente de
15 alimentación del ácido acético vaporizado, hidrógenos y helio a una temperatura de 350°C y presión de 7.031 kg/cm^2 (100 psig). La corriente de alimentación resultante contuvo un porcentaje molar de ácido acético de aproximadamente 7.3% y un porcentaje molar de hidrógenos de aproximadamente 54.3%. Una porción del
20 vapor efluente se hizo pasar a través de un cromatógrafo de gases para análisis de los contenidos de los efluentes. La conversión de ácido acético fue del 8% y la selectividad de etileno fue del 18%.

Hablando en general, las selectividades de etileno
25 superiores al 10% o mas o menos son bastante deseables; se apreciará que los otros subproductos tales como etanol o acetato de etilo se pueden reciclar al reactor junto con el ácido acético sin reaccionar, mientras que todavía otros subproductos se pueden

41

volver a procesar o utilizar para valor de combustibles. Se desean selectividades para CO_2 menores al 10%, de preferencia menores al 5%.

5 Ejemplos comparativos 1A-5A

Estos ejemplos ilustran la reacción del ácido acético e hidrógeno sobre una variedad de catalizadores, en donde no se formó ya sea etileno y/o se detectaron muy bajos niveles de etileno.

10 En todos estos ejemplos, el procedimiento establecido en el ejemplo 1 se siguió sustancialmente con excepción de utilizar diferentes catalizadores como los listados en la tabla 1. Como se resume en la tabla 1, en todos estos ejemplos comparativos sólo se utilizó una sola capa de catalizador. La 15 temperatura de reacción y la selectividad para etileno también se tabulan en la tabla 1.

Tabla 1

Lecho del reactor	Catalizador	Temperatura del reactor (°C)	% molar de H_2 en la corriente de alimentación	% molar de ácido acético en la corriente de alimentación	Selectividad de etileno
Capa individual	0.5%-1% de Pd sobre carbono	250 - 350°C	54.2%	7.3%	0%
Capa individual	1% de Ru sobre carbono	250-350°C	36.8%	7.3%	0%
25 Capa individual	2% de Pt sobre Fe_2O_3	350°C	34.3% - 76.5%	4.4% - 7.3%	0% - 1%
Capa individual	2.58% de Pd/5.05% de Mo sobre SiO_2	250 - 350°C	36.8%	7.3%	0% - 0.5%
Capa individual	4.79% de Cu sobre SiO_2	400°C	35.2%	7.5%	0% - 2.25%

42

En estos ejemplos, se detectaron diversos de otros productos entre los que se incluyen acetaldehído, etanol, acetato de etilo, etano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, isopropanol, acetona y agua.

5 Los ejemplos 3-6 ilustran la formación de etileno en un reactor individual en la etapa 1 del proceso de esta invención.

Ejemplo 3

El catalizador utilizado fue cobre al 5 por ciento en peso sobre óxido de hierro preparado de acuerdo con el procedimiento del ejemplo A.

En un reactor tubular hecho de acero inoxidable, que tiene un diámetro interno de 30 mm y capaz de aumentar la temperatura a una temperatura controlada, se dispusieron 50 ml de cobre al 5 por ciento en peso sobre catalizador de óxido de hierro. La longitud del lecho catalizador después de la carga fue de aproximadamente 70 mm.

Un líquido de alimentación se compuesto esencialmente de ácido acético. El líquido de alimentación para la reacción se evaporó y se cargó al reactor junto con el hidrógenos y helio como un gas portador con una velocidad espacial por hora de gas (GHSV) combinada promedio de aproximadamente 2500 hr^{-1} a una temperatura de aproximadamente 350°C y presión de 7.031 kg/cm^2 (100 psig). La corriente de alimentación resultante contuvo un porcentaje molar de ácido acético entre aproximadamente 4.4% hasta aproximadamente 13.8% y el porcentaje molar de hidrógeno entre aproximadamente 14% hasta aproximadamente 77%. Una porción del vapor efluente se hizo pasar a través de un cromatógrafo de

gases para análisis de los contenidos de los efluentes. Los resultados aparecen en la tabla 2. La selectividad para etileno fue del 16% y una conversión de ácido acético del 100%.

5 Ejemplo 4

El catalizador utilizado fue cobalto al 5 por ciento en peso sobre H-ZSM-5 preparado de acuerdo con el procedimiento del ejemplo C.

El procedimiento establecido en el ejemplo 3, se repitió sustancialmente con una velocidad espacial por hora de gas (GHSV) combinada promedio de aproximadamente $10,000 \text{ hr}^{-1}$ de la corriente de alimentación del ácido acético vaporizado, hidrógeno y helio a una temperatura de 250°C y presión de 1.019 kg/cm^2 (1 bar). Una presión del vapor efluente se hizo pasar a través de un cromatógrafo de gases para análisis de los contenidos de los efluentes. Los resultados aparecen en la tabla 2. La conversión de ácido acético fue del 3% y la selectividad de etileno fue del 28%.

20 Ejemplo 5

El catalizador utilizado fue un catalizador bimetalico que contuvo cobalto al 5 por ciento en peso y rutenio al 5 por ciento en peso soportado sobre sílice preparada de acuerdo con el procedimiento del ejemplo D.

El procedimiento establecido en el ejemplo 1, se repitió sustancialmente con una velocidad espacial por hora de gas (GHSV) combinada promedio de aproximadamente 2500 hr^{-1} de la corriente de alimentación del ácido acético vaporizado,

44

hidrógenos y helio a una temperatura de 350°C y presión de 1.019 kg/cm² (1 bar). Una porción del vapor efluente se hizo pasar a través de un cromatógrafo de gases para análisis de los contenidos de los efluentes. Los resultados aparecen en la tabla

5 2. La conversión de ácido acético fue del 4% y la selectividad de etileno fue del 14%.

Ejemplo 6

El catalizador utilizado fue cobalto al 5 por ciento en

10 peso soportado sobre carbono preparado de acuerdo con el procedimiento del ejemplo E.

El procedimiento con se establece en el ejemplo 1 se repitió sustancialmente con una velocidad espacial por hora de gas (GHSV) combinada promedio de aproximadamente 2500 hr⁻¹ de la

15 corriente de alimentación del ácido acético vaporizado, hidrógenos y helio a una temperatura de 350°C y presión de 1.019 kg/cm² (1 bar). Una porción del vapor efluente se hizo pasar a través de un cromatógrafo de gases para análisis de los contenidos de los efluentes. Los resultados aparecen en la tabla

20 2. La conversión de ácido acético fue del 2% y la selectividad de etileno fue del 12%.

Hablando en general, las selectividades de etileno superiores al 10% o mas o menos son bastante deseables; se apreciará que los otros subproductos tales como etanol o acetato

25 de etilo se pueden reciclar al reactor junto con el ácido acético sin reaccionar, mientras que todavía otros subproductos se pueden volver a procesar o utilizar para valor de combustibles. Se desean selectividades para CO₂ menores al 10%, de preferencia

menores al 5%.

Tabla 2- conversión y selectividades del ácido acético

Ejemplo	Selectividad de etileno (%)	Conversión de ácido acético	Otros productos
3	16	100	Acetaldehído-31%, etano-15%, acetato de etilo-4%, CO ₂ -5%
4	29	3	Acetaldehído-51%, etano-28%
5	14	4	Acetaldehído-78%, etano-8%
6	12	2	Acetona-8%, metano-47%, etano-5%

Ejemplos comparativos 6A-10A

Estos ejemplos ilustran la reacción del ácido acético e hidrógenos sobre una variedad de catalizadores en donde no se formó etileno y/o se detectaron niveles muy bajos de etileno.

En todos estos ejemplos, el procedimiento como se estableció en el ejemplo 3 se siguió sustancialmente con excepción de utilizar diferentes catalizadores como se lista en la tabla 3. La temperatura de reacción y selectividad para etileno también se tabularon en la tabla 3.

Tabla 3

Catalizador	Temperatura del reactor (°C)	% molar de H ₂ en la alimentación	% molar de ácido acético en la alimentación	Selectividad de etileno
0.5%-1% de Pd sobre carbono	250 - 350°C	54.2%	7.3%	0%
1% de Ru sobre carbono	250 - 350°C	36.8%	7.3%	0%
2% de Pt sobre Fe ₂ O ₃	350°C	34.3% - 76.5%	4.4% - 7.3%	0% - 1%
2.58% de Pd/5.05% de Mo sobre SiO ₂	250 - 350°C	36.8%	7.3%	0% - 0.5%
4.79% de Cu sobre SiO ₂	400°C	35.2%	7.5%	0% - 2.25%

46

En estos ejemplos, se detectaron diversos de otros productos entre los que se incluyen acetaldehído, etanol, acetato de etilo, etano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, isopropanol, acetona y agua.

Ejemplo 7

El catalizador utilizado para convertir etileno, ácido acético y oxígeno al VAM es K, Pd, Au/TiO₂ preparado de acuerdo con el procedimiento del ejemplo F anterior. El procedimiento como se establece en la patente de los Estados Unidos No. 6,852,877 de Zeyss et al., se utiliza para llevar a cabo la etapa 2 del proceso de la presente invención utilizando una de las corrientes de alimentación de los ejemplos 1-6, la etapa 1 del proceso de la presente invención y el oxígeno molecular en combinación con cantidades estequiométricas de ácido acético.

Condiciones típicas de la reacción y selectividades para la etapa 2 como se establece en la siguiente tabla 4.

Tabla 4 - Síntesis de acetato de vinilo

Condiciones de reacción		Resultados	
T [°C]	P [kg/cm ² (bar)]	Selectividad S (VAM) [%]	Rendimiento en tiempo espacial STY[g/(h)]
155	9.177 (9)	98	1000
160	9.177 (9)	98	1050
170	9.177 (9)	96	1000
160	9.177 (9)	98	1350
170	9.177 (9)	97	700
170	9.177 (9)	98	1300

47

Ejemplo 8

Un catalizador utilizado para convertir etileno, oxígeno y ácido acético al VAM es Pd/Au preparado de acuerdo con el procedimiento del ejemplo G anterior. El procedimiento como se establece en la patente de los Estados Unidos No. 5,691,267 de Nicolau et al., se utiliza para llevar a cabo la etapa 2 del proceso de la presente invención utilizando una de las corrientes de alimentación de los ejemplos 1-6, la etapa 1 del proceso de la presente invención y el oxígeno molecular en combinación con cantidades estequiométricas de ácido acético.

Ejemplo 9

Un catalizador utilizado para convertir etileno, oxígeno y ácido acético al VAM es Pd/Au y boro preparado de acuerdo con el procedimiento del ejemplo H anterior. El procedimiento como se establece en la patente de los Estados Unidos No. 6,114,571 de Abel et al., se utiliza para llevar a cabo la etapa 2 del proceso de la presente invención utilizando una de las corrientes de alimentación de los ejemplos 1-6, la etapa 1 del proceso de la presente invención y el oxígeno molecular en combinación con cantidades estequiométricas de ácido acético.

Ejemplo 10

Un catalizador utilizado para convertir etileno, oxígeno, y ácido acético al VAM tiene nanopartículas que contienen metal sobre un soporte poroso preparado de acuerdo con el procedimiento del ejemplo I anterior. El procedimiento como

48

se establece en la patente de los Estados Unidos No. 6,603,038 de Hagemeyer et al., se utiliza para llevar a cabo la etapa 2 del proceso de la presente invención utilizando una de las corrientes de alimentación de los ejemplos 1-6, la etapa 1 del proceso de la presente invención.

Mientras que se sabe que hacer reaccionar ácido acético con etileno produce el VAM. Actualmente se ha encontrado de manera inesperada que el etileno se puede producir a una escala industrial directamente del ácido acético con alta selectividad y rendimiento. Como se demuestra a partir de los ejemplos anteriores, el etileno se puede fabricar económicamente a costo redituable para producir el VAM y otros productos hechos a partir del etileno.

Mientras que la invención se ha descrito en detalle, serán fácilmente evidentes para aquellos expertos en la técnica, modificaciones dentro del espíritu y alcance de la invención. En vista del análisis anterior, el conocimiento relevante en la técnica y las referencias analizadas anteriormente junto con los antecedente y la descripción detallada, las exposiciones de las mismas, todas se incorporan en la presente como referencia, se considera necesario una descripción adicional.

NOVEDAD DE LA INVENCION

Habiendo descrito el presente invento, se considera como una novedad y, por lo tanto, se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes

5

REIVINDICACIONES:

1. Un proceso para la producción de acetato de vinilo a partir de ácido acético caracterizado porque comprende:

a. poner en contacto en una primera zona de reacción una corriente de alimentación que contiene ácido acético e hidrógeno a una temperatura elevada con un catalizador de hidrogenación adecuado para formar etileno, en la primera zona de reacción incluye opcionalmente un catalizador de deshidratación o un catalizador de desintegración para formar una primera corriente de producto gaseoso que comprenda etileno;

15 b. enriquecer la corriente del primer producto gaseoso con etileno al menos hasta el 50 por ciento;

c. poner en contacto en una segunda zona de reacción la corriente del producto gaseoso obtenido en el paso (b) en combinación con una segunda corriente de alimentación que comprenda ácido acético y oxígeno molecular en presencia de un catalizador para formar una segunda corriente de producto gaseoso que comprenda acetato de vinilo; y

d. separar el acetato de vinilo de la segunda corriente del producto gaseoso.

25 2. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación se selecciona del grupo que consiste de cobre soportado sobre óxido de hierro, catalizador de cobre-aluminio, catalizador de cobre-

50

zinc, catalizador de cobre-cromo, y catalizador de níquel.

3. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de deshidratación se selecciona del grupo que consiste de H-mordenita, ZSM-5, zeolita X, y zeolita Y.

4. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la primera corriente del producto gaseoso se enriquece con etileno al menos hasta el 80 por ciento.

5. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque los reactivos en el paso (a) consisten de ácido acético e hidrógeno con una proporción molar en la variación de aproximadamente 100:1 hasta 1:100, la temperatura de la zona de reacción están en la variación de aproximadamente 250°C hasta aproximadamente 350°C, y la presión de las zona de reacción están en la variación de aproximadamente 1 hasta 30 atmósferas absolutas.

6. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque los reactivos en el paso (a) consisten de ácido acético e hidrógenos con una proporción molar en la variación de aproximadamente 1:20 hasta 1:2, la temperatura de la zona de reacción están en la variación de aproximadamente 300°C hasta aproximadamente 350°C, y la presión de las zona de reacción está en la variación de aproximadamente 1 hasta 30 atmósferas absolutas.

7. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación en el paso (a) es cobre al 5 por ciento en peso sobre óxido de hierro.

8. El proceso de conformidad con la reivindicación 1,

caracterizado porque el catalizador de hidrogenación en el paso (a) es cobalto al 5 por ciento en peso sobre H-ZSM-5.

9. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador en el paso (c) comprende el
5 paladio.

10. El proceso de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque el catalizador en el paso (c) comprende además oro y acetato de potasio.

11. El proceso de conformidad con la reivindicación 9,
10 caracterizado porque el paladio se soporta sobre un soporte de catalizador seleccionado del grupo que consiste de sílice, alúmina, sílice-alúmina, óxido de titanio y circonio.

12. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción molar de etileno a oxígeno
15 molecular es de aproximadamente 4:1 o menos.

13. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso (c) el oxígeno molecular se agrega en forma de aire.

14. Un proceso para la producción de acetato de vinilo
20 a partir de ácido acético caracterizado porque comprende:

a. poner en contacto con una primera zona de reacción una corriente de alimentación que contiene ácido acético e hidrógeno a una temperatura elevada con una primera composición catalítica que contenga un catalizador de hidrogenación adecuado
25 para formar una mezcla hidrogenada intermedia;

b. hacer reaccionar la mezcla intermedia sobre una segunda composición catalítica que incluya un catalizador de deshidratación adecuado y opcionalmente un catalizador de

52

desintegración en una segunda zona de reacción para formar una primera corriente de producto gaseoso que contenga etileno;

c. enriquecer la primera corriente del producto gaseoso con etileno al menos hasta el 50 por ciento;

5 d. poner en contacto en una tercera zona de reacción la corriente del producto gaseoso obtenida en el paso (c) en combinación con una segunda corriente de alimentación que comprenda ácido acético y oxígeno molecular en presencia de un catalizador para formar una segunda corriente del producto
10 gaseoso que comprenda acetato de vinilo; y

e. separar el acetato de vinilo de la segunda corriente del producto gaseoso.

15. El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque la hidrogenación se lleva a cabo sobre
15 un catalizador de hidrogenación en un soporte, el catalizador se selecciona del grupo que consiste de cobre, cobalto, rutenio, níquel, aluminio, cromo, zinc, paladio y mezclas de los mismos.

16. El proceso de conformidad con la reivindicación 15, caracterizado porque el soporte se selecciona del grupo que
20 consiste de óxido de hierro, zeolitas, sílice, alúmina, titanio, circonio, magnesio, silicato de calcio, carbono, grafito y mezclas de los mismos.

17. El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación se
25 selecciona del grupo que consiste de cobre soportado sobre óxido de hierro, catalizador de cobre-aluminio, catalizador de cobre-zinc, catalizador de cobre-cromo, cobalto soportado sobre H-ZSM-5, rutenio-cobalto soportado sobre sílice, cobalto soportado

sobre carbono, y catalizador de níquel.

18. El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque la hidrogenación en el paso (a) se lleva a cabo a una presión justo lo suficiente para superar la caída de presión a través del lecho catalítico.

19. El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque los reactivos en el paso (a) consisten de ácido acético e hidrógeno con una proporción molar en la variación de aproximadamente 100:1 hasta 1:100 la temperatura de las zonas de reacción está en la variación de aproximadamente 250°C hasta 350°C, y la presión de las zona de reacción está en la variación de aproximadamente 1 hasta 30 atmósferas absolutas y el tiempo de contacto de los reactivos y el catalizador está en la variación de aproximadamente 0.5 hasta 100 segundos.

20. El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque los reactivos en el paso (a) consisten de ácido acético e hidrógeno con una proporción molar en la variación de aproximadamente 1:20 hasta 1:2 la temperatura de las zonas de reacción está en la variación de aproximadamente 300°C hasta 350°C, y la presión de las zona de reacción está en la variación de aproximadamente 1 hasta 30 atmósferas absolutas y el tiempo de contacto de los reactivos y el catalizador está en la variación de aproximadamente 0.5 hasta 100 segundos.

21. El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque la mezcla de intermediarios comprende etanol y acetato de etilo y la segunda composición catalítica incluye un catalizador para desintegración.

22. El proceso de conformidad con la reivindicación

14, caracterizado porque el catalizador en el paso (d) comprende paladio.

23. El proceso de conformidad con la reivindicación 22, caracterizado porque el catalizador en el paso (d) comprende
5 además oro y acetato de potasio.

24. El proceso de conformidad con la reivindicación 22, caracterizado porque el paladio se soporta sobre un soporte de catalizador seleccionado del grupo que consiste de sílice, alúmina, sílice-alúmina, óxido de titanio y circonio.

10 25. El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque la proporción molar de etileno a oxígeno molecular es aproximadamente 4:1 o menos.

26. El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque en el paso (c) el oxígeno molecular se
15 agrega en forma de aire.

27. Un proceso para la producción de acetato de vinilo a partir de ácido acético caracterizado porque comprende:

a. poner en contacto con en una primera zona de reacción una corriente de alimentación que contenga ácido acético
20 e hidrógeno a una temperatura elevada con una primera composición con catalizador que contenga un catalizador para hidrogenación adecuado para formar un primer producto gaseoso que comprenda una mezcla de etanol y acetato de etilo; en donde la primera composición con catalizador se selecciona de cobre soportado
25 sobre óxido de hierro o catalizador de cobre-aluminio;

b. hacer reaccionar el primer producto gaseoso sobre una segunda composición catalítica que incluye un catalizador de deshidratación adecuado y opcionalmente un catalizador para

SS

desintegración en una segunda zona de reacción para formar una segunda corriente de producto gaseoso que contenga etileno; en donde el catalizador para deshidratación se selecciona de H-mordenita, H-ZSM-5, zeolita X o zeolita Y;

5 c. enriquecer la segunda corriente del producto gaseoso con etileno al menos hasta el 50 por ciento;

 d. poner en contacto en una terceras zona de reacción la segunda corriente del producto gaseoso enriquecido obtenida en el paso (c) en combinación con una segunda corriente de
10 alimentación que comprenda ácido acético y oxígeno molecular en presencia de un catalizador de paladio soportado para formar una segunda corriente de producto gaseoso que comprenda acetato de vinilo; y

 e. separar el acetato de vinilo de la segunda
15 corriente del producto gaseoso.

28. El proceso de conformidad con la reivindicación 27, caracterizado porque el catalizador para hidrogenación es cobre soportado sobre óxido de hierro o catalizador de cobre-aluminio en el cual la carga de cobre está en la variación de
20 aproximadamente 3 por ciento en peso hasta aproximadamente 10 por ciento en peso.

29. El proceso de conformidad con la reivindicación 27, caracterizado porque la primera y segunda zona de reacción comprenden respectivamente una primera capa de la primera
25 composición catalítica y una segunda capa de la segunda composición catalítica en un lecho fijo.

30. El proceso de conformidad con la reivindicación 27, caracterizado porque la primera y segunda zonas de reacción

están en recipientes por separado.

31. El proceso de conformidad con la reivindicación 27, caracterizado porque la selectividad para etileno con base en ácido acético consumida es de al menos aproximadamente el 80%.

5 32. El proceso de conformidad con la reivindicación 27, caracterizado porque los reactivos en el paso (a) consisten de ácido acético e hidrógeno con una proporción molar en la variación de aproximadamente 100:1 hasta 1:100 la temperatura de las zonas de reacción está en la variación de aproximadamente 10 250°C hasta 350°C, y la presión de las zona de reacción está en la variación de aproximadamente 1 hasta 30 atmósferas absolutas.

33. El proceso de conformidad con la reivindicación 27, caracterizado porque los reactivos en el paso (a) consisten de ácido acético e hidrógeno con una proporción molar en la 15 variación de aproximadamente 1:20 hasta 1:2 la temperatura de las zonas de reacción está en la variación de aproximadamente 300°C hasta 350°C, y la presión de las zona de reacción está en la variación de aproximadamente 1 hasta 30 atmósferas absolutas.

34. El proceso de conformidad con la reivindicación 20 27, caracterizado porque el catalizador en el paso (d) comprende además oro y acetato de potasio.

35. El proceso de conformidad con la reivindicación 27, caracterizado porque el paladio se soporta sobre un soporte de catalizador seleccionado del grupo que consiste de sílice, 25 alúmina, sílice-alúmina, óxido de titanio y circonio.

36. El proceso de conformidad con la reivindicación 27, caracterizado porque la proporción molar de etileno a oxígeno molecular es de aproximadamente 4:1 o menos.

(43) International Publication Date
20 May 2010 (20.05.2010)



(10) International Publication Number
WO 2010/056299 A1

- (51) International Patent Classification:
C07C 67/05 (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/US2009/006016
- (22) International Filing Date:
6 November 2009 (06.11.2009)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
12/291,949 14 November 2008 (14.11.2008) US
- (71) Applicant (for all designated States except US):
CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION
[US/US]; 1601 West LBJ Freeway, Dallas, TX
75234-6034 (US).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): **JOHNSTON, Victor, J.** [US/US]; 3234 Pleasant Cove Court, Houston, TX 77059-3234 (US). **CHEN, Lalyuan** [CN/US]; 4223 Pine Blossom Trail, Houston, TX 77059 (US). **ZINK, James, H.** [US/US]; 3219 Ivory Pointe Drive, League City, TX 77575 (US). **CHAPMAN, Josefinia, T.** [US/US]; 15427 Rocky Oak Court, Houston, TX 77059 (US). **KIM-MICH, Barbara, F.** [US/US]; 82B Anderson Hill Road, Bernardsville, NJ 07924 (US). **REPMAN, Deborah, R.** [US/US]; 138 Daffodil Street, Lake Jackson, TX 77566 (US).
- (74) Agent: **FERRELL, Michael, W.**; Ferrells, PLLC, P.O. Box 312, Clifton, VA 20124-1706 (US).
- (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
- with international search report (Art. 21(3))
 - before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments (Rule 48.2(h))

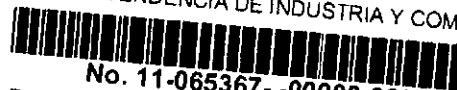
(54) Title: INTEGRATED PROCESS FOR THE PRODUCTION OF VINYL ACETATE FROM ACETIC ACID VIA ETHYLENE

(57) Abstract: This invention provides an integrated two stage economical process for the production of vinyl acetate monomer (VAM) from acetic acid in the vapor phase. First, acetic acid is selectively hydrogenated over a hydrogenating catalyst composition to form ethylene either in a single reactor zone or in a dual reactor zone wherein the intermediate hydrogenated products are either dehydrated and/or cracked to form ethylene. In a subsequent second stage so formed ethylene is reacted with molecular oxygen and acetic acid over a suitable catalyst to form VAM. In an embodiment of this invention reaction of acetic acid and hydrogen over a hydrogenation catalyst and subsequent reaction over a dehydration catalyst selectively produces ethylene, which is further mixed with acetic acid and molecular oxygen and reacted over a supported palladium/gold/potassium catalyst.

WO 2010/056299 A1



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-065367-00000-0000

Fecha: 2011-05-26 16:10:32

Tra. 11 PATENTEIYII

Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Eve: 378 FASENACIONALI

Folios: 59

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒	Indicación que se solicita una PCT
☒	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

Bogotá,
2020

Doctor(a)
RODRIGUEZ D'ALEMAN DILIA MARIA

REFERENCIA	Radicación No.	11 65367
	Solicitud internacional	PCT/US2009/006016
	Fecha inicio fase nacional	14/07/2011
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	0 1 0 9 5 8

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.

Continúa en la página siguiente...

Radicación No.: 11 65367



CARLOS DANIEL LEMUS GIRALDO

Profesional Universitario 2044-09 (P) con asignación de funciones
de la Dirección de Nuevas Creaciones.

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 15 JUL 2011
adpall