



309230

PATENTE DE INVENCION

Your Case Nº 33793/RE-2949.

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de producción y recuperación de ácido acético".

=.=.=.=.=.=.

Solicitante: MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, residente en: 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis 66, Missouri, EE. UU. de A.

=.=.=.=.=.=.

La presente invención se relaciona con la producción y recuperación de ácido acético.

En general, se relaciona la invención con la oxidación de propileno con oxígeno molecular para producir ácido acético.

5.

3 092 80



- 2 -

Un aspecto de la presente invención incluye la realización de dicha oxidación en fase líquida comprendiendo ésteres poliacilos totalmente esterificados de polioles descritos más detenidamente más adelante.

5. Otro aspecto de esta invención se relaciona con un nuevo sistema de recuperación del producto ácido acético.

10. Otro aspecto de esta invención se relaciona con un sistema de oxidación de olefinas no catalítico para producir y recuperar ácido acético.

15. Existen numerosos métodos descritos en el arte anterior para la producción y recuperación de ácidos carboxílicos. Los métodos ilustrativos del arte anterior para producir tales ácidos incluyen varios procedimientos de carbonilación, notablemente la reacción de olefinas con monóxido de carbono y agua. Por ejemplo, en la patente estadounidense número 2.831.877 se hace reaccionar una olefina y monóxido de carbono en un medio anhidro en presencia de un catalizador tal como ácido sulfúrico concentrado o fluoruro de hidrógeno anhidro o ácido clorosulfónico solo o con trifluoruro de boro. Luego se hidrata la mezcla de reacción para producir el resultante ácido carboxílico. Variaciones del anterior procedimiento incluyen el uso de
20. diferentes catalizadores, por ejemplo ácido monohidroxi-fluobórico solo o mezclado con ácidos fosfórico o sulfúrico, como en la patente estadounidense número 2.876.241 o ácido fosfórico sólido, como se describe en la patente estadounidense número 3.036.124.

30. Otra patente, (estadounidense nº 2.913.489),

3 092 80



- 3 -

describe la reacción de alcoholes y/o éteres con monóxido de carbono para producir ácidos carboxílicos.

- Otro procedimiento del arte anterior (patente estadounidense número 2.000.878), describe la reacción de propileno con un hidróxido metálico alcalino acuoso en agua para producir acetatos metálicos alcalinos que pueden acidificarse con ácido sulfúrico o ácido clorhídrico concentrados para recuperar ácido acético. Este procedimiento utiliza temperaturas del orden de 300 a 420°C y compuestos aluminicos básicos como catalizadores, por ejemplo óxido o hidróxido aluminico.
- 5.
- 10.

- Otros métodos del arte anterior se basan en el empleo de acetileno como material inicial para producir ácido acético. Por ejemplo, en la patente estadounidense nº 1.128.780 se reacciona acetileno con un agente peroxidante, por ejemplo peróxido de hidrógeno o ácido persulfúrico, en presencia de mercurio o un compuesto mercúrico. Otra patente (estadounidense número 1.174.250) describe un procedimiento para la reacción de acetileno, oxígeno y agua en presencia de un compuesto mercúrico, un ácido orgánico tal como ácido acético y un ácido inorgánico, por ejemplo ácido fosfórico.
- 15.
- 20.

- Otros métodos descritos en el arte anterior para producir ácido acético incluyen la oxidación de parafinas con oxígeno molecular en un disolvente tal como tetracloruro de carbono o benceno conteniendo un catalizador de oxidación e iniciador (patente estadounidense número 2.265.948). Otro procedimiento de
- 25.
- 30.



- oxidación de parafinas describe una oxidación no catalítica, pero se basa en una relación crítica de niveles de elaboración de oxígeno, parafina y una fracción destilada de productos de reacción que hierven por
5. debajo de 99°C en presencia de agua (patente estadounidense número 2.825.740).

- Otros métodos de producción de ácido acético implican la oxidación de olefinas con oxígeno molecular en presencia de varios catalizadores. Por ejemplo, en
10. un procedimiento (patente estadounidense nº 3.057.915) se oxida etileno con oxígeno en presencia de vapor de agua y un catalizador que comprende un vehículo, una sal de un metal noble, cloruro cúprico y un óxido de un metal tal como hierro, manganeso, y/o cobalto.

15. La mayoría de los procedimientos del arte anterior anteriormente descritos tienen una o más desventajas, en el sentido de que requieren catalizadores de oxidación, iniciadores, ritmos de alimentación críticos de reactivos, materiales iniciales costosos y
20. peligrosos, temperaturas de reacción indebidamente elevadas o difíciles técnicas de separación.

- Es, por consiguiente, un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento de oxidación de propileno en fase líquida para la producción
25. y recuperación de ácido acético.

- Otro objeto de la invención es la provisión de una oxidación directa no catalítica de propileno con oxígeno molecular para producir ácido acético y una fase líquida que comprenda ésteres poliacilos totalmente esterificados de polioles.
- 30.

3 092 80



- 5 -

Otro objeto de la invención es la provisión de un procedimiento de producción y recuperación de ácido acético, en el que las pérdidas mecánicas de disolvente pueden compensarse con productos de la oxidación.

5.

Otro objeto es la provisión de un procedimiento de producción de ácido acético que no utiliza materiales iniciales costosos, inseguros o difíciles de obtener, es sencillo, económico y práctico.

Estos y otros objetos de la invención resultarán más evidentes al avanzar la descripción de la misma.

10.

La presente invención comprende la producción de ácido acético mediante la oxidación directa y controlada de propileno con oxígeno molecular en fase líquida, y un nuevo medio de separación y recuperación de este producto.

15.

La fase líquida en que se produce la oxidación comprende disolventes que son esencial y químicamente indiferentes, de elevada ebullición con relación a los productos de oxidación volátiles, y son oxidantes y térmicamente estables bajo las condiciones de la reacción descritas. Además, los disolventes empleados en la presente invención son muy resistentes al ataque por radicales libres que se generan en el procedimiento de oxidación. Además, los disolventes empleados en la presente invención son eficaces para suavizar los efectos nocivos de los componentes ácidos, especialmente el ácido fórmico y en un grado menor el ácido acético, sobre subproductos no ácidos comercial-

20.

25.

30.



mente valiosos, por ejemplo el óxido propilénico, que se forman en la oxidación de olefinas.

- Los disolventes principal y preferiblemente considerados aquí comprenden ésteres poliacilos totalmente esterificados de polihidroxicicloalcanos, polihidroxicicloalcanos, poliglicoles y mezclas de ellos. Los ésteres poliacilos aquí considerados contienen en general de 1 a 18 átomos de carbono en cada mitad acila y de 2 a 18 átomos de carbono en cada mitad alquilénica o cicloalquilénica. Sin embargo, se obtienen los mejores resultados cuando la mitad acila contiene de 1 a 6 átomos de carbono y la mitad alquilénica y cicloalquilénica contiene, cada una de ellas, de 2 a 6 átomos de carbono. Estos ésteres pueden prepararse fácilmente por métodos conocidos en el arte. Por ejemplo, en la patente estadounidense nº 1.534.752 se describe un método mediante el cual se reaccionan glicoles con ácidos carboxílicos para producir el correspondiente éster glicólico. Pueden emplearse anhídridos ácidos en lugar de los ácidos.
5. Glicoles representativos incluyen a los glicoles de cadena larga tales como glicol etilénico, glicol propilénico, glicol butilénico, glicol pentilénico, glicol exilénico, glicol eptilénico, glicol octilénico, glicol nonilénico, glicol decilénico, glicol dodecilénico, glicol pentadecilénico y glicol octadecilénico. Son igualmente adecuados los glicoles de cadena ramificada tales como los isómeros iso-, primarios, secundarios y terciarios de los anteriores glicoles de cadena recta, por ejemplo glicol isobutilénico, glicoles amilenos primarios, secundarios y terciarios, 2-metil-2,4-penta-
10. 15. 20. 25. 30.

309280



- 7 -

5. nodiol, 2-etil-1,3-exanodiol, 2,3-dimetil-2,3-butanodiol, 2-metil-2,3-butanodiol y 2,3-dimetil-2,3-dodecanodiol. Los glicoles polialquilénicos (polioles) incluyen al glicol dietilénico, glicol dipropilénico, glicol tripropilénico, glicol tetrapropilénico y glicol diexilénico.
10. Además de los glicoles de cadena recta y ramificada, pueden emplearse igualmente glicoles alicíclicos tales como el 1,2-ciclopentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1-metil-1,2-ciclohexanodiol y similares.
15. Otros compuestos hidroxilos adecuados incluyen a los alcanos polihidroxilos, tales como glicerol, eritritol y pentaeritritol, y similares.
20. Acidos carboxílicos representativos incluyen a los ácidos grasos tales como el ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butílico, ácido valérico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácidos nafténicos, tales como el ácido ciclopentano carboxílico, ácido ciclohexano carboxílico y ácidos aromáticos tales como el ácido benzoico y similares.
25. Esteres poliacilos representativos incluyen a los ésteres poliacilos de alcanos polihidroxilos, tales como ésteres triacilos de glicerol, por ejemplo, triacetato de glicerol; ésteres tetracilos de eritritol y pentaeritritol, por ejemplo tetraacetato de eritritol y tetraacetato de pentaeritritol, y similares, y ésteres poliacilos de glicoles polialquilénicos (poliglicoles), tales como diacetato dietileno glicol, diacetato di-
30. propileno glicol, diacetato tetraetileno glicol, y

309280



- 8 -

- similares. Estos disolventes ésteres poliacilos pueden emplearse individualmente o como mezclas, siendo compatibles entre sí. Por ejemplo, puede emplearse una mezcla de proporciones variables de un éster diacilo
5. de un hidroxialcano, tal como diacetato de propileno glicol, y un ester poliacilo de un poliglicol, tal como diacetato de dipropileno glicol. O una mezcla de un éster poliacilo de un poliglicol, tal como dibutirato de dibutileno glicol, y un éster poliacilo de un
10. alcano polihidroxilo, tal como trivalerato de glicerol o tetrapropionato de pentaeritritol, puede emplearse como disolvente en el presente procedimiento, ilustrado en los ejemplos que más adelante se ofrecen.

- De particular interés en el presente procedimiento son los ésteres diacilos próximos de glicoles
15. alquilénicos, tales como los diformatos, diacetatos, dipropionatos, dibutiratos, divaleratos, dicaproatos, dicaprilatos, dilauratos, dipalmitatos y diestearatos, y mezclas de ellos, de los glicoles alquilénicos y
20. polialquilénicos anteriormente indicados. Más particularmente aún, de mayor interés son los diacetatos de glicoles etilénicos y propilénicos usados individualmente o en mezclas de cualquier proporción.

- Son igualmente adecuados los ésteres poliacilos que tienen grupos acilos mezclados, por ejemplo
25. formato butirato de glicol etilénico, acetato propionato de glicol propilénico, butirato propionato de glicol propilénico, acetato caproato de glicol butilénico, acetato butirato de glicol dietilénico, propionato caproato de glicol dipropilénico, butirato
- 30.

3 092 80



- 9 -

caprilato de glicol tetraetilénico, diacetato dipropionato de eritritol, dibutirato divalerato de pentaeritritol, dipropionato butirato de glicerol y acetato valerato de ciclohexanodiol.

5. Esteres monoacilos de polihidroxi alcanos y poliglicoles son inadecuados para su empleo como medio de reacción de acuerdo con el presente procedimiento. Lo mismo puede decirse de otros compuestos hidroxilos o hidroxilados, tales como glicerina, glicoles, poliglicoles, y ácidos hidroxicarboxílicos. Esto se debe a la presencia de una abundancia de grupos hidroxilos reactivos que son susceptibles de ataque autooxidante, introduciendo por consiguiente reacciones secundarias de oxidación concomitantes que compiten con la deseada oxidación directa de la olefina.
- 10.
- 15.

- En el modo preferido de operación, los ésteres poliacilos aquí usados constituyen la proporción principal del medio de reacción líquido respecto a todos los demás constitutivos, incluyendo reactivos, productos de oxidación y subproductos disueltos en aquéllos. Por principal se entiende que se halla siempre presente suficiente disolvente para exceder al peso combinado de todos los demás constitutivos. Sin embargo, entra en el ámbito de esta invención, aunque constituyendo una versión menos preferida, el operar de tal manera que el peso combinado de todos los componentes en la fase líquida, aparte de los ésteres poliacilos, exceda del de disolvente ester poliacilo. Por ejemplo, puede emplearse un material hidrocarburo de grado de refinoría o un material hidrocarburo crudo
- 20.
- 25.
- 30.

309280



- 10 -

- que contenga por ejemplo un 50% en peso de la olefina a oxidar, por ejemplo propileno, y un 50% en peso de hidrocarburos saturados, por ejemplo un alcano tal como propano, en cantidades de hasta el 50% en peso, basado en el disolvente. Tras la oxidación de este material, la olefina sin reaccionar, alcano y oxígeno, junto con productos de oxidación incluyendo al ácido acético, materiales de baja ebullición, tales como acetaldehído, óxido propilénico, acetona y acetato metílico, y productos de elevada ebullición (componentes que tengan puntos de ebullición superiores al del disolvente ester poliácido) formados en la reacción y/o recirculados al reactor, pueden constituir hasta un 75% en peso del medio de reacción líquido, de acuerdo con las condiciones de reacción o las condiciones de recirculación.
- 5.
- 10.
- 15.

Cuando se lleve a cabo la invención de acuerdo con el modo menos preferido de operación, la cantidad de disolvente ester poliácido presente en el medio de reacción líquido no deberá ser inferior al 25% en peso del citado medio, a fin de utilizar ventajosamente los citados beneficios característicos de esos disolventes de oxidación de olefinas únicos.

20.

En otras versiones de la presente invención para producir ácido acético mediante oxidación de olefinas con oxígeno molecular en fase líquida, los disolventes ésteres poliácidos se emplean adecuadamente en combinación con diluentes o disolventes auxiliares que son de elevada ebullición respecto a los productos de oxidación volátiles, son relativa y

25.

30.

3 092 80



- 11 -

químicamente indiferentes y oxidantes y térmicamente estables bajo las condiciones de reacción. En este caso también los disolventes ésteres poliacilos deben utilizarse en cantidades no inferiores al 25% en peso del medio de reacción líquido a fin de retener los superiores beneficios de estos disolventes ésteres poliacilos en la presente oxidación de olefinas en fase líquida.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Adecuados diluentes que pueden utilizarse con los disolventes ésteres poliacilos de esta invención incluyen, por ejemplo, disolventes hidrocarburos tales como xilenos, queroxeno, bifenilo y similares; bencenos halogenados tales como clorobencenos, por ejemplo clorobenceno y similares; ésteres de ácidos dicarboxílicos, tales como ftalatos, oxalatos, malonatos, succinatos, adipatos, sebacatos alquílicos, por ejemplo ftalato dibutílico, succinato dimetílico, adipato dimetílico, sebacato dimetílico, oxalato dimetílico, malonato dimetílico y similares; éteres aromáticos tales como éteres diarilos, por ejemplo éter difenilo; éteres arilos halogenados, tales como éter 4,4'-diclorodifenilo y similares; sulfóxidos diarilos, por ejemplo sulfóxido difenilo; sulfonas dialquílicas y diarílicas, por ejemplo sulfona dimetílica y sulfona dixilílica y nitroalcanos, por ejemplo nitroexano. Aunque lo que antecede se ha citado como diluentes típicos que pueden emplearse en combinación con los disolventes ésteres poliacilos en esta invención, se entiende que estos no son los únicos diluentes que pueden emplearse. En efecto, los beneficios derivados

3 002 80



- 12 -

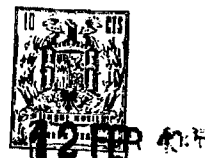
del empleo de estos ésteres poliacilos pueden utilizarse ventajosamente cuando se combina con ellos un diluyente sustancial, relativa y químicamente indiferente.

5. Por consiguiente, la presente invención en su uso más amplio comprende la oxidación de materiales que contienen olefinas en un medio de reacción líquido consistente esencialmente en un 25% por lo menos en peso basado en el medio citado, de un éster poliacilo totalmente esterificado, por lo menos, anteriormente descrito.

10. En cualquier caso, el medio de reacción líquido aquí referido se define como la porción del contenido total en el reactor que se encuentra en fase líquida.

15. Es por consiguiente evidente que los medios de reacción líquidos aquí considerados poseen no solo las características descritas en los disolventes del arte anterior, es decir que son de elevada ebullición con relación a los productos de oxidación volátiles bajo las condiciones de reacción, esencial y químicamente indiferentes y oxidante y térmicamente estables, sino que además poseen unas características no descritas en las oxidaciones del arte anterior, concretamente
20. resistencia al ataque de radicales libres, capacidad de reducción y/o eliminación de los efectos nocivos de los componentes ácidos sobre subproductos no ácidos valiosos. Además, debido a la fácil manera en que procede la presente oxidación en los disolventes descritos,
25. no se requieren catalizadores de oxidación, promotores,
- 30.

3 092 8-13 -



iniciadores, neutralizadores, amortiguadores, inhibidores de polimerización, etc., como en muchos procedimientos del arte anterior.

- Como se indica anteriormente, no se requieren catalizadores añadidos en el presente procedimiento de oxidación. Sin embargo, debido a la adaptabilidad de los disolventes anteriormente descritos en oxidaciones de olefinas, pueden tolerarse los habituales catalizadores de oxidación, si bien no se deriva ningún beneficio apreciable de su empleo. Por ejemplo, pueden hallarse presentes en bruto catalizadores metálicos, tales como platino, selenio, vanadio, hierro, níquel, cobalto, cerio, cromo, manganeso, plata, cadmio, mercurio y sus compuestos, preferiblemente en forma óxida, sustentados o sin sustentar, o como suspensiones finamente divididas.
- 5.
- 10.
- 15.

- De modo análogo, como las oxidaciones de olefinas de acuerdo con esta invención progresan a un ritmo rápido después de un breve período de inducción, no se requieren iniciadores ni promotores, pero pueden emplearse para acortar o eliminar el breve período de inducción, después del cual no se necesita añadir ningún iniciador ni promotor adicional.
- 20.

- Adecuados iniciadores incluyen peróxidos orgánicos, tales como peróxido de benzoilo, peróxidos inorgánicos, tales como peróxidos de sodio e hidrógeno; perácidos, tales como ácidos peracético y perbenzoico; cetonas, tales como acetona; éteres, tales como éter dietílico; y aldehidos, tales como acetaldehído, propionaldehído e isobutiraldehído.
- 25.
- 30.

309280



- 14 -

El uso de los disolventes aquí descritos, libres de la necesidad de emplear varios aditivos descritos en los procedimientos del arte anterior, acentúa la separación y recuperación de ácido acético mediante la secuencia de operaciones más adelante descrita con detalle.

En la práctica del procedimiento de la presente invención, la mezcla de reacción puede prepararse de una serie de maneras. Por ejemplo, la olefina y oxígeno pueden premezclarse con el disolvente e introducirse en el reactor, o bien puede premezclarse la olefina con el disolvente (adecuadamente hasta un 50% en peso basado en el disolvente y, preferiblemente, del 5 al 30% en peso basado en el disolvente). Preferiblemente, la olefina se premezcla con el disolvente y el gas conteniendo oxígeno se introduce incrementada o continuamente en la mezcla de olefina y disolvente, o bien pueden introducirse simultáneamente la olefina y el gas conteniendo oxígeno a través de conductos de alimentación separados o comunes en una masa del disolvente en un adecuado recipiente de reacción (más adelante descrito). En una versión, se introduce una olefina y una mezcla gaseosa conteniendo oxígeno en el disolvente en un reactor de tanque continuamente agitado, bajo las condiciones de temperatura y presión descritas más adelante. Unas adecuadas relaciones volumétricas olefina:oxígeno se encuentran dentro del orden de 1:5 a 15:2. Generalmente, los ritmos de alimentación pueden variar entre 0,0142 y 42,5 metros cúbicos por hora o más y dependerán en gran medida

3 092 80

- 15 -



- del tamaño del reactor. La entrada de oxígeno se ajusta de tal manera que se evite un exceso de oxígeno (superior al 1%) en el gas desprendido o por encima de la mezcla de reacción. De lo contrario, se presenta una
5. peligrosa concentración de gases explosivos. Asimismo, si el ritmo de alimentación de oxígeno (o aire) es demasiado elevado, la olefina será separada de la mezcla, reduciéndose así la concentración de olefina en la fase líquida y reduciéndose el ritmo de oxidación de la misma,
10. dando por consiguiente unas conversiones inferiores por unidad de tiempo.

- Se obtiene un íntimo contacto de los reactivos, olefina y oxígeno molecular, en el disolvente por varios medios conocidos en el arte, por ejemplo,
15. mediante removido, agitación, vibración, pulverización, rociado u otra agitación vigorosa de la mezcla de reacción.

- Los materiales de alimentación de olefina aquí considerados incluyen propileno puro, mezclas de
20. propileno con otras olefinas, por ejemplo etileno, o materiales olefínicos que contengan hasta un 50% o más de compuestos saturados, por ejemplo propano. Los materiales de alimentación olefínicos incluyen los formados por cracking de aceite hidrocarburos, cera para
25. fínica u otras fracciones de petróleo tales como materiales de aceite lubricantes, gascils, querosenos, naftas y similares.

- Las temperaturas y presiones de reacción se hallan sujetas solo a los límites fuera de los cuales
30. se producen sustanciales descomposición, polimerización

3 09280



- 16 -

- y excesivas reacciones secundarias en oxidaciones en fase líquida de propileno con oxígeno molecular. Generalmente, se consideran temperaturas del orden de 160 a 250°C. Los niveles de temperatura suficientemente elevados para evitar una sustancial acumulación de cualquier peróxido peligroso que se formen son importantes por consideraciones de seguridad en la operación. Temperaturas preferidas son del orden de 180 a 230°C. Temperaturas más preferidas aún son del orden de 190 a 210°C. Adecuadas presiones son del orden de 0,5 a 350 atmósferas, es decir, presiones inferiores, iguales o superiores a la atmosférica. Sin embargo, la reacción de oxidación se facilita mediante el uso de temperaturas y presiones superiores, siendo por consiguiente el nivel preferido de presión de 5 a 200 atmósferas. Más preferidas aún son unas presiones del orden de 25 a 75 atmósferas. Las presiones y temperaturas seleccionadas serán naturalmente tales que se mantenga una fase líquida.
5. La oxidación de olefinas, por ejemplo propileno, en el presente procedimiento es autocatalítica, procediendo con gran rapidez después de un breve período de inducción. Una típica oxidación de propileno requiere aproximadamente de 0,1 a 20 minutos.
10. El recipiente de reacción puede consistir en una amplia variedad de materiales. Por ejemplo, aluminio, plata, níquel, casi cualquier clase de material cerámico, porcelana, vidrio, sílice y varios aceros inoxidables, por ejemplo Hastelloy C, son adecuados. Debe destacarse que en el presente procedi-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

309280

12 FEB 1958



- 17 -

miento, cuando no sean necesarios catalizadores añadidos, no se confía a las paredes del reactor la provisión de actividad catalítica. Por consiguiente, no se tiene en cuenta la geometría del reactor para proporcionar una actividad catalítica de gran superficie.

5. Los productos de oxidación son retirados del reactor preferiblemente como mezcla líquida y gaseosa combinada, o bien la mezcla de reacción líquida que contiene a los productos de oxidación se retira a un sistema de separación de productos, un detalle del cual comprende en combinación una disposición de dilución centelleadora-separadora. Esta disposición, en combinación con la precedente reacción de oxidación de propileno y con sucesivas operaciones de separación de producto, constituye un procedimiento único, seguro, sencillo, económico y práctico para la producción y recuperación comerciales de ácido acético.

10. En lo que respecta al sistema de dilución centelleador-separador, las principales ventajas derivadas de su empleo consisten en que el sistema simultáneamente (1) utiliza el calor de la reacción de oxidación en la separación inicial de productos gaseosos y líquidos; esto elimina la necesidad de enfriar el efluente del reactor, (2) reduce al mínimo la cantidad de disolvente superior total, con el resultado de una reducida carga de disolvente sobre las subsiguientes columnas de destilación. Las ventajas de esta reducida carga de disolvente consisten en que se requieren menores columnas para las requeridas separaciones de productos; (3) reduce a pequeñísimas

309280

- 18 -



12 FEB 1966

5. cantidades las de componentes ácidos en las corrientes de recirculación de disolvente, y (4) suprime el grueso de los gases fijos y componentes muy volátiles, reduciendo así los requisitos de presión para evitar una exoesiva pérdida de producto en subsiguientes operaciones del procedimiento.

10. Un aspecto particular de la combinación de dilución por centelleo y separación consiste en que en el centelleador se realiza una separación inicial de 1/3 aproximadamente de los ácidos formados en la reacción, que se retiran por arriba; y mediante el empleo de una columna de separación para el tratamiento de los fondos del centelleador, se retiran del disolvente de recirculación sustancialmente todos los
15. restantes ácidos, es decir, todos menos aproximadamente el 0,05 al 0,2% basado en la corriente de recirculación. Las ventajas proporcionadas por tal separación limpia de valores ácidos, particularmente ácido fórmico muy corrosivo, del disolvente de recirculación, son las de
20. que el equipo para tratar los fondos del separador puede construirse ahora de acero carbonoso económico corriente, sustituyendo a aceros inoxidables resistentes a la corrosión, muy costosos, tales como el Hastelloy C y similares, hasta ahora requeridos. Las ventajas
25. económicas son manifiestas.

30. El efecto total de las citadas ventajas consiste en proporcionar un método eficiente, rápido y económico de estabilización de las mezclas de reacción de oxidación de propileno mientras se descarga disolvente de los productos de oxidación y se recircula

3 092 80



- 19 -

disolvente al reactor.

- En contraste con la combinación de centelleador-separador aquí empleada, el uso de centelleadores individuales o columnas de destilación en la
5. separación inicial de los productos del efluente del reactor, es inadecuado por varias razones. Por ejemplo, un solo centelleador no puede reducir al mínimo simultáneamente la cantidad de disolvente superior, reduciendo por consiguiente la carga líquida en las
10. columnas de destilación en el tren de separación, al tiempo que reduce al mínimo la cantidad de ácidos en la corriente de fondos recirculada al reactor principal. Si las condiciones de temperatura y presión
15. en un solo centelleador se ajustan de manera que permitan que pase arriba la deseada cantidad de disolvente, aparece una gran cantidad de ácidos (15% en peso o más) en la corriente de fondos y se recirculan al reactor.

- Además, cuando se emplea una sola columna
20. de destilación en la separación inicial gas-líquido del efluente del reactor, esta columna ha de ser aproximadamente 5 veces mayor en área transversal que la columna empleada aquí en la que se introducen las corrientes superiores combinadas del centelleador y del
25. separador. En la introducción del efluente gas-líquido directamente en una columna de destilación, se encuentra presente una gran cantidad de gases fijos, reduciendo así la eficiencia de las placas y requiriendo placas adicionales que incrementan materialmente el
30. costo de la explotación. Otra desventaja de que haya



FEB. 1965

grandes cantidades de gases fijos en una columna de destilación adyacente al reactor consiste en que se requieren presiones superiores y refrigerantes (en oposición al agua refrigerante) para condensar los gases superiores.

5.

Por otra parte, el empleo de una serie de columnas de destilación o separación para efectuar una separación inicial gas-líquido del efluente del reactor es desventajoso principalmente debido al requerido incremento en el tiempo de retención del producto en esas columnas. Este incrementado tiempo de retención necesita una mayor exposición del equipo de destilación a la acción nociva del ácido fórmico y permite indeseadas reacciones secundarias de sub-

10.

15.

productos mediante hidrólisis, esterificación, polimerización o descomposición. Además, cuando no se emplean centelleadores, el efluente total del reactor se carga en aquellas columnas de destilación, requiriendo así un equipo de incrementada capacidad y eficacia de separación. Además, la eliminación de un centelleador incrementa la inversión de capital puesto que las columnas de destilación son mucho más costosas que los centelleadores.

20.

25.

La combinación de dilución por centelleo y separación usada aquí es de igual modo superior a las disposiciones de dilución que comprenden una serie de centelleadores, por una serie de razones. En primer lugar, mediante el empleo de una combinación de centelleador y separador, se asegura un mayor control y

30.

flexibilidad en la operación del procedimiento, siendo

3 092 80

- 21 -



- mucho más fácil cambiar las especificaciones y operaciones de separación de los productos en un separador que en un centelleador. Esto se efectúa principalmente controlando la entrada de calor en el separador desde
5. un rehervidor. Como un centelleador tiene solo una etapa de equilibrio, un separador amplía en varias etapas, dependiendo del número y eficacia de las placas del mismo, el grado de separación de productos conseguido por los centelleadores. Otra ventaja del
10. uso de un separador en lugar de un segundo centelleador, consiste en que el primero separa la totalidad salvo una pequeña cantidad, es decir, aproximadamente del 0,05 al 0,2% en peso, basado en la corriente de recirculación total, de ácidos formados del disolvente
15. de recirculación, en tanto que mediante el uso de centelleadores, permanece en el disolvente de recirculación aproximadamente del 1 al 2% en peso de ácidos.

- Los fondos del separador que contienen el grueso del disolvente y residuo, es decir, componentes
20. que tienen puntos de ebullición superiores al del disolvente, se introducen en la parte superior de un absorbedor para fluir descendentemente y a contracorriente respecto a una corriente de materiales sin condensar procedentes del producto superior del centelleador y separador, que se lleva a una zona inferior
25. del absorbedor.

- Un importante aspecto del presente procedimiento es la oxidación controlada de material residual formado en el reactor de oxidación principal para incrementar la cantidad de ácido acético producido en el
- 30.

3 09280

- 22 -



procedimiento.

La oxidación en fase líquida de hidrocarburos tiene por resultado la producción de una mezcla compleja de productos oxigenados. Por ejemplo, en la presente

5. oxidación en fase líquida de propileno con oxígeno molecular, se han identificado más de 40 compuestos individuales. Además de estos compuestos individuales, se produce también un residuo de material polímero. Este material polímero es de composición compleja y no ha
10. sido completamente caracterizado, pero se sabe que contiene una variedad de grupos funcionales, incluyendo grupos carboxilos, carbonilos, alcoxilos e hidroxilos.

15. Cuando este residuo se recircula al reactor de oxidación principal, se oxida principalmente a ácido acético en lugar a óxidos de carbono y agua mediante adecuada selección de las condiciones de reacción. Sin embargo, este material residual puede recircularse a la zona de reacción y utilizarse en la misma para producir ácido acético dentro solo de ciertos límites de
20. concentración, de los cuales el límite superior es crítico. El excederse de este límite superior viene indicado por la producción de una serie de efectos interrelacionados, el primero de los cuales es un efecto de viscosidad. Debido a la excesiva viscosidad del efluente del reactor, el separador del tren de separación
25. del producto empieza a atascarse y pronto se inunda, con el resultado de un flujo continuamente decreciente de la corriente de recirculación del disolvente al reactor de oxidación. Concurrentemente con un reducido
30. flujo de recirculación de disolvente, la producción de

3 092 80



- 23 -

- ácido acético disminuye porque se devuelven al reactor cantidades decrecientes de residuo, oxidable a ácido acético, en el disolvente de recirculación. Asimismo, como se devuelven al reactor menos disolvente de recirculación y residuo, aumenta la concentración de propileno sin reaccionar debido a una dilución decreciente. Esto a su vez tiene por resultado la oxidación de propileno en más residuo aún, para producir viscosidades mayores aún, lo cual se interfiere más en la normal distribución de oxígeno y evita la completa oxidación de residuo a ácido acético.
- 5.
- 10.

- Como resultado de la citada serie de acontecimientos cuando se halla presente un exceso de residuo en el reactor, el procedimiento resulta pronto inoperable.
- 15.

- Por consiguiente, la concentración de residuo en el reactor debe mantenerse en menos del 60% y preferiblemente del 25 al 50% en peso, basado en la mezcla de reacción. El procedimiento es realizable empleando concentraciones de residuo de hasta el 75% aproximadamente; sin embargo, a niveles residuales superiores al 60%, la viscosidad de la mezcla de reacción presenta crecientes exigencias al equipo auxiliar de separación para la manipulación de la carga, y por consiguiente una decreciente capacidad del mismo.
- 20.
- 25.

- De acuerdo con el presente procedimiento, la concentración de residuo en el reactor se controla por consiguiente equilibrando la cantidad de residuo oxidado contra la cantidad de residuo formado en la oxidación dentro de los límites anteriormente definidos.
- 30.



- Este control de niveles residuales en el reactor es función de una combinación de variables, principalmente temperatura, agitación, tiempo de permanencia y relaciones de los reactivos. En un estado firme,
5. la corriente de recirculación de disolvente se supervisa para determinar el nivel de residuos. Si este nivel es demasiado elevado, con el resultado de los problemas anteriormente descritos, puede reducirse incrementando el grado de agitación y/o disminuyendo
10. (1) las temperaturas de reacción, (2) el tiempo de permanencia en el reactor ó (3) las relaciones de alimentación de olefina/O₂. Cuando se efectúan (1), (2) ó (3), han de realizarse adecuados ajustes en las otras dos variables para la obtención de unos resultados óptimos. Inversamente, si tras la supervisión
15. de la corriente de recirculación del disolvente se observa que el nivel de residuo es demasiado bajo para una máxima producción de ácido acético, puede incrementarse el nivel de residuo en el reactor invirtiendo
20. los anteriores procedimientos empleados para disminuir tales niveles.

Cualesquiera residuos refractarios formados y no oxidados durante la operación del procedimiento y que tiendan a acumularse en el sistema pueden eliminarse fácilmente pasando parte del disolvente de

25. recirculación a través de una pequeña columna de destilación que opere, por ejemplo, sobre la corriente de fondos del separador aquí descrito.

Las corrientes superiores del centelleador

30. y separador se pasan a condensadores desde los cuales

3 0 9 2 8 0

- 25 -



- los materiales no condensados son combinados y llevados a un absorbedor. Los materiales condensables de los condensadores son combinados y suministrados a un separador de productos primario, desde el cual el propileno y propano sin reaccionar son llevados por arriba a un separador de estos componentes, en el que se retira propileno por arriba y se recircula al reactor. Como variante, el producto superior total del separador principal de productos se elabora a través de un absorbedor y desorbedor tal como se explica más adelante.
- 5.
- 10.

- Desde una zona superior del separador primario de productos se retira una corriente secundaria que contiene principalmente productos que, con relación al ácido acético, se designan componentes de baja ebullición, por ejemplo óxido propilénico, formato metílico, acetaldehído, acetona, acetato metílico y metanol. Esta corriente secundaria se dirige a una columna de separación de acetaldehído, de la que se retira acetaldehído por arriba y se recircula al reactor de oxidación principal, mientras los restantes productos son retirados como fondos. El acetaldehído recirculado incrementa más aún las producciones de ácido acético basadas en el propileno consumido por oxidación con oxígeno adicional a ácido acético.
- 15.
- 20.
- 25.

- El producto ácido acético y otros valiosos productos resultantes del presente procedimiento de oxidación se recuperan de la corriente de fondos del separador de productos principales a que se hace referencia anteriormente. Esta corriente de fondos
- 30.

3 09280



- 26 -

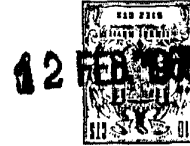
12 FEB 1955

- contiene todo el disolvente retirado por arriba del sistema de dilución de centelleador y separador, valores ácidos, agua, componentes de baja ebullición no separados en la corriente secundaria del separador de productos principales, incluyendo metanol, acetato metílico, acetona, isopropanol, alcohol alilo, biacetilo y otros; y algunos componentes de superior ebullición, incluyendo glicol propilénico y varios ésteres de elevada ebullición de glicol propilénico formado in situ,
5. tales como monoacetato de glicol propilénico, monoformato de glicol propilénico y formato acetato de glicol propilénico.
- 10.

- Los fondos del separador de productos principales, que contienen los anteriores valores, se pasan a un separador disolvente-ácido en el que se separan como fondos todos los componentes de superior ebullición, incluyendo disolvente, glicol propilénico, y ésteres de glicol propilénico. El tratamiento y utilidad de esta corriente de fondos se explican más adelante.
- 15.
- 20.

- El producto superior del separador de disolvente-ácido que contiene todos los valores ácidos, todo el agua y todos los componentes de baja ebullición, se pasan a una columna de separación de ácidos-materiales de baja ebullición, en la que estos últimos y una pequeña cantidad de agua son recuperados por arriba. Estos materiales de baja ebullición pueden separarse en fracciones adecuadas para varias utilidades del disolvente, por ejemplo una fracción de metanol, acetato metílico, acetona es útil como diluyente de pinturas
- 25.
- 30.

3 092 80



- 27 -

o como disolvente para la fundición de películas. Como variante, estos materiales de baja ebullición pueden separarse en componentes individuales, tales como los anteriormente mencionados, por varios medios de extracción, tales como adsorción selectiva y desorción fraccional, extracción de disolvente, destilación extractiva, destilación azeotrópica, etc., empleando un adecuado extractor.

10. Los fondos de la columna de separación de ácidos-materiales de baja ebullición, que contienen ácido acético, ácido fórmico y agua, se pasan a una columna de destilación azeotrópica que contiene benceno. En esta columna el benceno forma azeotropos con agua y con ácido fórmico, que se llevan por arriba a un condensador enfriado con agua. Tras la condensación, se separan agua y ácido fórmico limpiamente del benceno y se recogen en un separador desde el que se recircula benceno a la columna de destilación azeotrópica, mientras se separan agua y ácido fórmico como fondos del separador. Los fondos de la columna de destilación azeotrópica, que comprenden principalmente ácido acético, se pasan a una columna de refinado de ácido acético, de la que se recupera por arriba ácido acético purificado, como producto final.

25. Volviendo ahora a la corriente de fondos del separador de disolvente-ácidos, como se explica anteriormente, el tratamiento y utilidad de esta corriente constituye un importante aspecto de la presente invención. Se ha observado que varios componentes de esta corriente, por ejemplo glicol propilénico y varios

30.



monoésteres del mismo, particularmente monoacetato y monoformato de glicol propilénico, ejercen efectos nocivos sobre el curso de la reacción en el reactor de oxidación principal. Estos efectos nocivos se deben principalmente a la oxidación de esos compuestos inestables a productos de oxidación indeseados.

- 5.
- Por consiguiente, es un aspecto del presente procedimiento el convertir la desventaja de la presencia de los componentes nocivos antes mencionados en el disolvente de recirculación en gran ventaja. Esto se consigue mediante el empleo de un procedimiento de tratamiento de disolvente después de la columna separadora de disolvente-ácidos. Los fondos de esta columna están constituidos principalmente, es decir del 88 al 92% en peso aproximadamente, por el disolvente empleado en el reactor de oxidación principal, por ejemplo diacetato de glicol propilénico, junto con el 8 al 12% en peso aproximadamente de glicol propilénico, ésteres glicólicos y residuo, es decir, material polímero que hierve a temperatura superior respecto al disolvente. Esta corriente se lleva a un concentrador de ésteres, una columna de destilación cuya función es la de llevar al glicol propilénico y ésteres glicólicos por arriba en una corriente rica en esos componentes, mientras se recirculan los fondos que contienen residuo y la mayor parte del disolvente al absorbedor y desde éste al reactor.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

La corriente superior del concentrador de ésteres se combina con ácido acético de los fondos de la columna de refinado de ácido acético y de la columna

30.

3 092 80

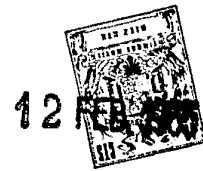


- 29 -

- de separación de agua-ácido fórmico, y esta corriente combinada se lleva a un reactor en el que el glicol propilénico y los ésteres glicólicos experimentan esterificación y algo de transesterificación en presencia de un catalizador ácido, por ejemplo ácido tolueno-sulfónico. La corriente efluente del reactor de esterificación se enriquece grandemente en el preferido disolvente de oxidación de este procedimiento, concretamente diacetato de glicol propilénico, y se suprimen sustancialmente de ella los componentes nocivos anteriormente referidos.
- 5.
- 10.

- Así, por medio de la operación de tratamiento del disolvente, pueden convertirse determinados productos nocivos de la reacción de oxidación principal en un disolvente de oxidación eminentemente adecuado. Asimismo, las pérdidas mecánicas de disolvente que se producen en el procedimiento pueden compensarse al mismo tiempo que se incrementan la eficacia y control de la reacción de oxidación.
- 15.

- La corriente efluente del reactor de esterificación se lleva a una columna de separación en la que el exceso de ácido acético y una pequeña cantidad de agua, ácido fórmico y otros productos formados por la reacción de esterificación y/o transesterificación se llevan por arriba y se combinan con el producto superior del separador de ácido-disolvente para su ulterior tratamiento. Los fondos de la columna separadora comprenden predominantemente diésteres de glicol propilénico, los preferidos disolventes aquí, y una pequeña cantidad de glicol propilénico y monoésteres.
- 20.
- 25.
- 30.



Esta corriente de fondos se devuelve al concentrador de ésteres para su ulterior tratamiento como más arriba se describe.

- Se describirá una preferida versión específica de la presente invención en relación con la directa oxidación de propileno en una operación continua, así como un nuevo método específico de separación y refinado de ácido acético formado en la reacción. También se exponen adecuadas variaciones en los trenes de separación.
- 5.
- 10.

EJEMPLO

- En este procedimiento, un autoclave Magne-drive de un litro sirve de porción reactiva de un sistema continuo. Se introducen disolvente, propileno y oxígeno a través de una abertura inferior situada directamente por debajo de un agitador de turbina Dispersimax que funciona a 900 rpm. El reactor se calienta eléctricamente, y se mantiene un control de la temperatura modulando el flujo de agua a través de serpentines de refrigeración internos. Las temperaturas de reacción son continuamente registradas sobre una carta en forma de tira.
- 15.
- 20.

- En la operación, los reactivos, un 92% de propileno y un 99% de oxígeno, junto con diacetato de glicol propilénico, disolvente preferido, se introducen en un reactor de oxidación que funciona a 59,76 k/cm² y 210°C. La relación molar de alimentación de C₃H₆/O₂ es de 0,8. El tiempo total de retención es de unos 8 minutos. Una variación consiste en disponer dos o más reactores en paralelo funcionando bajo con-
- 25.
- 30.

3 09280



- 31 -

diciones idénticas y llevando el efluente de estos reactores al sistema de dilución de centelleador-separador que más adelante se describe.

- En producto de la reacción, un efluente gas-líquido combinado, se lleva continuamente a un centelleador que funciona a una presión de 11,77 k/cm² absolutos y 190°C en el fondo y 170°C en la parte superior. Desde este centelleador, la mayor parte de los componentes de baja ebullición, incluyendo todo el propileno sin reaccionar, CO₂ y por lo menos la mitad, y en este ejemplo aproximadamente el 60%, de los otros materiales de baja ebullición, se va por arriba junto con un cuarto aproximadamente de los ácidos, por ejemplo ácidos fórmico y acético, todos los gases disueltos y aproximadamente del 6 al 8% de disolvente. Los fondos del centelleador son pasados a una columna separadora que funciona aproximadamente a 1,736 k/cm² absolutos y 200°C en el fondo y utilizando 6 placas de destilación. Los materiales residuales de baja ebullición, es decir generalmente entre el 40 y el 50% de los formados, y aproximadamente el 33% en este ejemplo, prácticamente todos los ácidos restantes, componentes más ligeros y del 10 al 15% del disolvente, se vaporizan y retiran por arriba. Los fondos del separador, que contienen el grueso del disolvente, se llevan a un absorbedor. El efluente disolvente del separador contiene aproximadamente un 55% en peso de residuo, es decir, productos de reacción que tienen puntos de ebullición superiores al del disolvente.
- El producto superior del centelleador y sepa-



- rador se dirigen a condensadores parciales que funcionan con agua refrigerante. En el centelleador, los materiales incondensables del condensador, incluyendo gases fijos, la mayor parte del CO_2 , el 7% aproximadamente del total de los materiales de baja ebullición, el
5. 74% aproximadamente del propileno sin reaccionar, y propano, se separan de los materiales condensables y se llevan a contracorriente respecto a los fondos de disolvente desde el separador al absorbedor. Los materiales incondensables del separador condensador que
10. contienen CO_2 , propano y propileno, son desechadas si se desea o, discrecionalmente, comprimidos y llevados al absorbedor para recuperar el propileno. El absorbedor se pone en funcionamiento a 10,55 k/cm² y a tem
15. peraturas de 75°C aproximadamente en la parte superior y 95°C en el fondo, teniendo 25 placas. De la parte superior del absorbedor se ventilan los gases fijos O_2 , H_2 , N_2 , CH_4 , CO y CO_2 . El propano, propileno y otros componentes solubles son absorbidos en el di-
20. solvente, que es recirculado al reactor o como variante, adicionalmente elaborados para la purificación de propileno, como más adelante se explicará.

- Los líquidos condensados del condensador separador se combinan con los procedentes del centelleador y esta corriente combinada, que contiene un
25. 95% de los materiales de baja ebullición formados, la mayor parte de los ácidos y aproximadamente un 20% del disolvente, se lleva a un separador de productos principales, una columna de destilación que contiene
30. 40 placas y funciona aproximadamente a -16°C en la

3 092 80



12 FEB 1965

- 33 -

parte superior y a 145°C en el fondo, bajo una presión de 2,81 k/cm² absolutos y una relación de reflujo de 6,0.

5. El propileno y propano sin reaccionar se retiran por arriba del separador de productos principales llevándose a un separador de esos componentes, en el que se separa propano como fondos y se retira propileno por arriba y se recircula al reactor. El separador de propileno-propano tiene 75 placas y funciona a
10. 21,09 k/cm² absolutos y se calienta a 50°C en la parte superior y a 55°C en el fondo, y emplea una relación de reflujo de 11,7. Si se desea, puede retirarse algún propano por arriba incrementando la temperatura en el fondo del separador.
15. Un procedimiento variante para separar propano de propileno de recirculación consiste en combinar el producto superior del separador de productos principales con la corriente superior de los condensadores que van al absorbedor. Como se indica anteriormente, los fondos líquidos del absorbedor que contienen disolvente, propileno y propano, pueden recircularse directamente al reactor o elaborarse adicionalmente para la purificación de propileno, es decir, para la separación de propano. Cuando la concentración
20. de propano en el reactor tiende a acumularse hasta un nivel que obstaculiza la oxidación del propileno, se impide la recirculación de propano adicional o excesivo al reactor dirigiendo los fondos efluentes del absorbedor, total o parcialmente, a través de una
25. corriente secundaria derivada de la corriente de fondos
- 30.



12 FEB 1965

- del absorbedor, por medio de una válvula distribuidora, a un desorbedor que funciona a unos 50°C en la parte superior y 100°C en el fondo y a una presión de 21,09 k/cm² absolutos. Aquí, se retira disolvente como fondos y se recircula al reactor y se separan propano y propileno por arriba hacia un separador de C₃H₆-C₃H₈ que funciona a 21,09 k/cm² absolutos y está calentado a unos 50°C en la parte superior y 55°C en el fondo. Se separa propano como fondos y se recircula propileno
- 5.
10. de composición esencialmente igual a la del material de alimentación inicial a la corriente de alimentación de propileno al reactor.

- Del separador de productos principales se retira una corriente secundaria aproximadamente a la altura de la quinta placa desde la parte superior de la columna. Esta corriente secundaria se dirige a una columna de separación de acetaldehído, en la que se separa acetaldehído por arriba y se recircula al reactor de oxidación principal, mientras los otros materiales de baja ebullición son retirados como fondos. Esta corriente de fondos puede separarse adecuadamente en fracciones útiles en varias aplicaciones de disolventes o separarse adicionalmente en componentes individuales, si se desea. La columna de separación de acetaldehído
- 15.
20. se calienta a unos 22°C en la parte superior y 60°C en el fondo y se mantiene a una presión de 1,055 k/cm² absolutos. Esta columna tiene 70 placas y emplea una relación de reflujo de 6,0.

- Volviendo ahora a la recuperación del producto ácido acético y otros valiosos subproductos oxigena
- 30.

3 0 9 2 8 0



- 35 -

- dos, se hará referencia a la corriente de fondos del separador de productos principales anteriormente descrito. Esta corriente contiene todo el disolvente retirado por arriba del sistema de dilución de centelleador-separador, valores ácidos, agua, componentes de baja ebullición no separados en la corriente secundaria del separador de productos principales, incluyendo metanol, acetato metílico, acetona, isopropanol, alcohol alilo, biacetilo y otros, varios componentes de elevada ebullición, incluyendo acetato de acetoniolo, glicol propilénico y varios ésteres del mismo, tales como monoacetato de glicol propilénico, monoformato de glicol propilénico y acetato formato de glicol propilénico, y una pequeña cantidad de residuo. Esta corriente se lleva a un separador de disolvente-ácidos. Desde esta columna, que tiene 10 placas y funciona aproximadamente a 105°C en la parte superior y 192°C en el fondo, bajo una presión de 1,055 k/cm² absolutos y empleando una relación de reflujo de 3, se separan todo el disolvente y los componentes de elevada ebullición como fondos y se llevan a un sistema de tratamiento de disolvente, que se describe más adelante. El producto superior del separador de disolvente-ácidos, que contiene todos los valores ácidos, todo el agua y todos los componentes de baja ebullición, se pasa a una columna de destilación y separación de ácidos-materiales de baja ebullición, en la que los componentes de baja ebullición, una pequeña cantidad de agua y vestigios de componentes de elevada ebullición son recuperados por arriba. Esta
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



columna utiliza 60 placas y funciona a unos 88°C en la parte superior y 116°C en el fondo, bajo una presión de 1,055 k/cm² absolutos y una relación de reflujo de 8,0.

5. Los fondos de esta columna, que contienen aproximadamente un 74% de ácido acético, un 8,5% de ácido fórmico, un 6,5% de agua y vestigios de otros componentes, son dirigidos a una columna de destilación azeotrópica que contiene aproximadamente 70 bandejas y funciona a unos 77°C en la parte superior y 125°C en el fondo, bajo una presión de 1,055 k/cm² absolutos. El benceno se emplea como formador de azeotropos y se introduce en la columna por un punto superior a la bandeja más elevada a razón de 9 partes en peso de benceno por cada parte de producto superior de la columna. Unicamente en este sistema, el benceno forma dos mezclas azeotrópicas distintas; una con agua y otra con ácido fórmico, en lugar de un azeotropo ternario de esos tres componentes. En la operación, se retiran por arriba un azeotropo de benceno-agua y un azeotropo de benceno-ácido fórmico a un condensador (de agua en circulación). Tras condensar, se pasa una mezcla de benceno, agua y ácido fórmico a un colector en el que se separa la mezcla en una fase bencénica superior y una fase inferior que contiene aproximadamente un 42% de agua, un 55% de ácido fórmico y aproximadamente un 3% de ácido acético. Estos últimos componentes se retiran del fondo del colector, mientras se recircula benceno de la fase superior (repuesto con benceno de compensación) a la columna de destilación
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

3 092 80



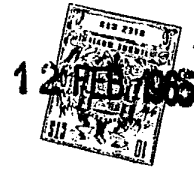
- 37 -

azeotrópica.

- Mientras tanto, se retira ácido acético como grueso de los fondos (más del 86% en peso) de esta columna, junto con pequeñas cantidades de los componentes de superior ebullición, a una columna de refinado de ácido acético que tiene 40 bandejas y opera a unos 118°C en la parte superior y 130°C en el fondo, bajo una presión de 1,055 k/cm² absolutos y una relación de reflujo de 5,0. Se recupera por arriba ácido acético purificado.
- 5.
- 10.

- Volviendo ahora a la corriente de fondos del separador de disolvente-ácidos, esta corriente contiene aproximadamente un 90% de diésteres de glicol propilénico, principalmente el diacetato (aproximadamente el 2%); y el resto principalmente glicol propilénico y sus monoésteres, monoacetato y monoformato de glicol propilénico, junto con una pequeña cantidad de acetato de acetoniolo y residuo. Esta corriente se lleva a una columna de destilación concentradora de ésteres que tiene 50 bandejas y funciona a temperaturas de 186°C en la parte superior y 195°C en el fondo y empleando una relación de reflujo de 7,0. Los fondos de esta columna contienen más del 97% de los diésteres de glicol propilénico útiles como disolventes en la reacción de oxidación y el resto esencialmente residuo. Esta corriente se combina con los fondos del separador y se lleva al absorbedor y se recircula luego al reactor de oxidación por medio de los fondos del absorbedor. Esta corriente de fondos del absorbedor contiene aproximadamente un 50% en peso de residuo al entrar en el
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

3 9280



- 38 -

reactor. Bajo las condiciones de reacción en esta versión, la cantidad de residuo oxidado es equilibrada contra la cantidad de residuo formada en la reacción para mantener un nivel de residuo relativamente constante en el reactor.

5. El producto superior de la columna concentradora de ésteres, concentrado aproximadamente en un 20% en peso con glicol propilénico oxidantemente inestable, sus monoésteres y acetato de acetoniolo, se lleva a un reactor de esterificación para la esterificación y transesterificación catalizadas con ácido (ácido toluenosulfónico) de los componentes anteriores en útiles diésteres de glicol propilénico. Otros adecuados catalizadores ácidos para esta reacción de esterificación incluyen al ácido naftalenosulfónico y al ácido xileno sulfónico. Antes de penetrar en el reactor de esterificación, la corriente superior es combinada con una corriente consistente en una mezcla de la corriente de fondos de la columna de refinado de ácido acético y una corriente secundaria de los fondos de la columna de separación de agua-ácido fórmico, asegurándose así un exceso de ácido acético para la reacción de esterificación. Esta corriente combinada contiene ahora un 61% aproximadamente de diésteres de glicol propilénico, un 17% aproximadamente de los componentes inestables anteriormente mencionados y residuo, un 21% aproximadamente ácido acético, y el resto materiales de elevada ebullición sin identificar. Esta corriente se lleva luego al reactor de esterificación que funciona a 170°C bajo una presión de 1,055 k/cm²

3 092 80 12



- 39 -

- absolutos. Tras el completamiento de la reacción, la corriente efluente contiene aproximadamente un 70% de diésteres de glicol propilénico útiles (un incremento del 14% en peso aproximadamente de la cantidad introducida en el reactor), un 6% aproximadamente de acetato de acetoniolo, glicol propilénico y sus monoésteres (una disminución del 62% en peso aproximadamente de la cantidad introducida en el reactor), un 18% aproximadamente de ácido acético, y el resto subproductos de esterificación y componentes de elevada ebullición estables.
- 5.
- 10.

- La corriente efluente del esterificador se lleva a una columna de separación de disolvente que tiene 20 placas y funciona a 150°C en la parte superior y 200°C en el fondo, bajo una presión de 1,758 k/cm² absolutos y empleando una relación de reflujo de 7,0. El producto superior de este separador, que contiene más del 77% de ácido acético, un 6% aproximadamente de agua y pequeñas cantidades de ácido fórmico, componentes de inferior y superior ebullición, se lleva a la columna de separación de ácido-materiales de baja ebullición para su ulterior tratamiento, mientras que los fondos del separador de disolvente, enriquecidos a un 92% aproximadamente de útiles diésteres disolventes, y el resto componentes inestables, se recircula al concentrador de ésteres para la conversión de los componentes inestables a especies disolventes estables, recirculándose éstas útiles especies disolventes estables al absorbedor y finalmente al reactor.
- 15.
- 20.
- 25.

30. En una oxidación típica de acuerdo con la



- presente versión, se añaden materiales de alimentación al reactor de oxidación principal aproximadamente con los siguientes ritmos horarios: Propileno, 575 gramos; oxígeno, 700 gramos y disolvente (por ejemplo diacetato de glicol propilénico), 4600 gramos. En un estado firme (tiempo de permanencia en el reactor de unos 8,0 minutos), la conversión de propileno es del 50% aproximadamente y la conversión de oxígeno del 99,95%. El ácido acético se obtiene en una producción aproximada del 40% molar, basado en el propileno reaccionado, junto con cantidades menores de otros productos oxigenados.

- Aunque la invención se ha descrito específicamente con referencia a la oxidación de propileno y recuperación de ácido acético y otros valiosos productos oxigenados, entra en el ámbito de la invención utilizar el sistema anteriormente descrito e ilustrado para la oxidación de otros compuestos olefínicos a ácidos carboxílicos y recuperación de los mismos, junto con asociados productos oxigenados análogamente a como se describe antes, entendiéndose que las condiciones del procedimiento, por ejemplo temperaturas y presiones en el reactor, centelleador, separador, columnas, etc., se modificarán en consecuencia para efectuar las necesarias operaciones.

- Otras olefinas adecuadas para uso aquí incluyen preferiblemente las de las series etilénica y cicloetilénica hasta 8 átomos de carbono por molécula, por ejemplo etileno, propileno, butenos, pentenos, exenos, eptenos y octenos, ciclobutenos, ciclopentenos,

3 0 9 2 8 0

- 41 -



- cicloexenos, ciclooctenos, etc. De particular interés, utilidad y conveniencia son las olefinas acíclicas que contienen de 2 a 8 átomos de carbono. Entre ellas están las olefinas alquil-sustituídas, tales como 2-
5. metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 2-metil-propeno, 4-metil-2-penteno, 2,3-dimetil-2-buteno y 2-metil-2-penteno. Otros adecuados compuestos olefínicos incluyen dienos tales como butadieno, isopreno, otros pentadienos y exadienos; ciclopentenos, cicloexenos, ciclohexadienos, cicloalquenos vinil-sustituídos y
10. bencenos, estirenos, metilestireno y otros sistemas aromáticos vinil-sustituídos.

- Deberá entenderse que la anterior descripción detallada es meramente ilustrativa de la invención y que los expertos en la materia idearán muchas variaciones sin apartarse del espíritu y ámbito de la invención.
- 15.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
20. se refiere a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha 12 de febrero de 1964, Ser. número: 344.222, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de In
- 25.
- 30.



vención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION Y RECUPERACION DE ACIDO ACETICO"; caracterizándose por lo siguiente:

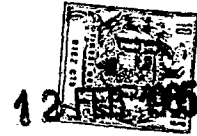
- 1ª.- Procedimiento de producción y recuperación
5. de ácido acético, que comprende la oxidación de materiales propilénicos con oxígeno molecular en un disolvente que es oxidativa- y térmicamente estable, químicamente indiferente, resistente a los radicales libre y de elevada ebullición, bajo temperaturas y presiones suficientes para hacer que la reacción proceda en fase líquida,
10. y la recuperación de dicho ácido acético mediante: (a) la dirección de una corriente de efluente de la mezcla de reacción desde una zona de reacción a través de una zona de separación combinada que comprende una zona de
15. centelleo seguida de una zona de separación, manteniéndose dichas zonas de centelleo y separación a presiones sustancialmente inferiores a las de cada zona precedente y a temperaturas necesarias para separar sustancialmente todo el ácido acético y productos de inferior ebullición
20. por arriba como fase gaseosa, y componentes de superior ebullición que incluyen el grueso del disolvente y residuo que se retiran como fondos de dicha zona de separación:(b) el paso de dicha fase gaseosa superior a
25. zonas de condensación, desde las que los gases sin condensar son dirigidos a una zona absorbente a la que se pasa también la corriente de fondos procedentes de dicha zona de separación para absorber propileno sin condensar, propano y cantidades menores de componentes oxigenados sin condensar; retirando gases de ventilación por arriba
30. de dicho absorbedor, mientras se lleva la corriente de

309280

- 43 -



- fondos de dicha zona absorbente de nuevo a la citada zona de reacción; (c) el ajuste de las condiciones de reacción de tal manera que en un estado firme la concentración de residuo en dicha zona de reacción se
5. mantenga sustancialmente constante equilibrando la cantidad de residuo oxidado contra la cantidad de residuo formado, no excediendo dicha concentración de residuo el nivel al que se oxida incompletamente todo residuo adicional; (d) el paso de una corriente combinada de líquidos condensados desde dichas zonas de condensación a una zona de separación de productos principales, de la que se retira una corriente superior que contiene propileno y propano a un separador de esos componentes, siendo retirado el propano como
10. fondos mientras el propileno es retirado por arriba y recirculado a dicha zona de reacción; (e) la dirección de una corriente secundaria desde la citada zona de separación de productos principales a una zona de separación de acetaldehído, de la que se retira acetal-
15. dehído por arriba y se recircula a dicha zona de reacción y de la que se retira una corriente de fondos que contiene acetato metílico, formato metílico, acetona, metanol, óxido propilénico y otros materiales de baja ebullición; (f) el paso de los fondos desde la citada
20. zona de separación de productos principales a una zona de separación de ácido-disolvente, en la que prácticamente todo el disolvente y los componentes de superior ebullición son separados como fondos y sustancialmente todos los valores ácidos, agua y materiales
25. de baja ebullición son retirados por arriba; (g) el
- 30.



- paso del producto superior de la operación (f) a una zona de separación de ácidos-materiales de baja ebullición, en la que los componentes de baja ebullición son recuperados por arriba, mientras se dirigen los
5. fondos que contienen valores ácidos y agua desde dicha zona de destilación de materiales de baja ebullición-ácido a una columna de destilación azeotrópica empleando benceno como formador de azeotropos para agua y ácido fórmico; (h) la separación de dicha zona de destilación azeotrópica de una corriente superior que con
10. tiene una mezcla de azeotropos de benceno-agua y benceno-ácido fórmico a una zona de condensación en la que se separa benceno de agua y ácido fórmico, pasando estos tres componentes a una zona colectora en la que el
15. benceno forma una fase superior desde la que se devuelve benceno a dicha zona de destilación azeotrópica, mientras se retiran agua y ácido fórmico como fondo, mientras se retira de dicha zona de destilación azeotrópica una corriente de fondos que contiene ácido
20. acético a una zona de refinado en la que se recupera por arriba ácido acético purificado; (i) el paso de los fondos de dicho separador de ácido-disolvente en la operación (f) que contiene cantidades mayores de disolvente de dicha zona de reacción, cantidades menores de glicol propilénico y monoésteres del mismo,
25. a una zona de concentración de ésteres de la que parte de dicho disolvente sustancialmente desprovisto del citado glicol propilénico y de sus monoésteres es retirada como fondos y recirculada a la citada zona de
30. reacción, mientras se separa una corriente superior

3 0 9 2 8 0



- 45 -

- formada por el resto de dicho disolvente, ahora enriquecido con el citado glicol propilénico y sus monoésteres; (j) el paso del producto superior de dicha zona de concentración de ésteres, junto con valores
5. de ácido monocarboxílico, a una zona de esterificación en la que se esterifican glicol propilénico y sus monoésteres a diésteres de glicol propilénico; y (k) el paso de una corriente efluente de dicha zona de esterificación, que comprende cantidades incrementadas de
10. dichos diésteres y cantidades disminuídas de los citados valores ácidos, a una zona de separación de disolvente en la que dichos valores ácidos son retirados por arriba y recirculados a la mencionada zona de separación de ácidos-materiales de baja ebullición en
15. la operación (g) y los mencionados diésteres son retirados como fondos y recirculados a la citada zona de concentración de ésteres.

- 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porqué dicho disolvente en el que
20. se produce la mencionada oxidación es seleccionado del grupo consistente en ésteres poliacilos totalmente esterificados de polihidroxialcanos, polihidroxicicloalcanos, poliglicoles y mezclas de ellos.

- 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el citado disolvente comprende un éster diacilo próximo de un polihidroxialcano.
- 25.

4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 3ª, caracterizado porque dicho disolvente comprende diacetato de glicol propilénico.

30. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación



1ª, caracterizado porque la citada oxidación ocurre a temperaturas del orden de 160 a 250°C y presiones del orden de 0,5 a 350 atmósferas.

5. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 5ª, caracterizado porque dicha oxidación ocurre en ausencia de catalizadores añadidos.

7ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque dichos valores ácidos comprenden ácido acético.

10. 8ª.- Procedimiento, según reivindicación 7ª, caracterizado porque dicha esterificación ocurre en presencia de un catalizador ácido.

15. 9ª.- Procedimiento, según reivindicación 8ª, caracterizado porque dicho catalizador es un ácido arilsulfónico.

10ª.- Procedimiento, según reivindicación 9ª, caracterizado porque dicho ácido arilsulfónico, es ácido toluenosulfónico.

20. 11ª.- "Procedimiento de producción y recuperación de ácido acético"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de cuarenta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 FEB. 1965

MONSANTO COMPANY

J. GÓMEZ ACEBO Y MODRY