

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
 Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedida el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES	486011	AI
FECHA DE PRESENTACION		
16-11-79		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 962.458	32 FECHA 20-11-78	33 PAIS EE.UU.
---	----------------------	-------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	48 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07B 29/00	49 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO CONTINUO, HOMOGENEO Y CATALITICO DE CARBONILACION".

71 SOLICITANTE (S)

MORGANTO COMPANY (07-21-1019A SP)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

300 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63166, Estados Unidos de América.

72 INVENTOR (ES)

EARLE CLEMENT MAKIN, JERRY LOYD PRICE y YU BEN WEI

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURE MARQUEZ (P.- 73.076)

lfg

POOR
 QUALITY

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado de carbonilación. Más particularmente, esta invención se refiere a tal procedimiento en el que al menos una parte del monóxido de carbono gaseoso sin reaccionar se recupera para volver a utilizarlo.

En los últimos años se han puesto en funcionamiento comercial procedimientos para producir ácidos carboxílicos y ésteres de estos ácidos carbonilando olefinas, alcoholes, y derivados de éster, éter o halogenuro de alcoholes, en presencia de sistemas catalizadores homogéneos que contienen un componente de rodio o iridio y un componente de yodo o bromo. Estos procedimientos de carbonilación han demostrado ser mejoras netas con respecto a los procedimientos de carbonilación de la técnica anterior.

En la carbonilación de alcoholes, olefinas y derivados de alcoholes por medio de monóxido de carbono bajo la influencia de estos catalizadores homogéneos recientemente desarrollados, una reacción aneja implica un desplazamiento a gas de agua de cualquier agua presente, para producir hidrógeno y dióxido de carbono. Como la carbonilación catalítica se favorece por la presencia de algo de agua en la reacción, generalmente hay agua presente. El hidrógeno y el dióxido de carbono gaseosos generados por la reacción de desplazamiento aneja, sin embargo, disminuyen la presión parcial del monóxido de carbono disponible para la reacción

continua de carbonilación catalítica. Por ello, en un procedimiento continuo se requiere una expulsión a la atmósfera de la parte llena de vapor del reactor de carbonilación, para impedir la acumulación de tales hidrógeno y dióxido de carbono gaseosos en el interior del reactor. La cantidad de tal gas expulsado a la atmósfera tiene que ser, sin embargo, limitada, porque el vapor en el reactor es predominantemente monóxido de carbono gaseoso que no ha reaccionado y las pérdidas importantes de monóxido de carbono reaccionante se harían rápidamente excesivas y económicamente insoportables. Así pues, sería muy deseable disponer de un medio de recuperar el reaccionante de monóxido de carbono que se pierda.

Los métodos conocidos anteriormente para la recuperación de monóxido de carbono gaseoso no son adecuados para uso con las mezclas gaseosas expulsadas a la atmósfera de los procedimientos de carbonilación. En general esto ha sido así porque las mezclas gaseosas expulsadas a la atmósfera contienen componentes corrosivos de ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico y/o halogenuros de alcohol presentes en el reactor como resultado de los activadores de componente de halogenuro para el sistema catalizador. En otros casos, la recuperación de monóxido de carbono va acompañada de la recuperación de dióxido de carbono gaseoso no deseado, que es un diluyente inerte en la reacción de carbonilación. Aún cuando se dispongan en los procedimientos de

carbonilación los medios para la recuperación de porciones
sustanciales de los productos de carbonilación y halogenu-
ros de alcohol, quedan generalmente aún cantidades en for-
ma de vapor que, aunque son insuficientes para recuperarla,
5 hacen aún a la corriente gaseosa expulsada a la atmósfera
inadecuada para su tratamiento por la mayoría de los medios
de recuperación de gases.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que pue-
de recuperarse una gran parte del monóxido de carbono reac-
10 cionante que antes se perdía, puede mejorarse la eficiencia
de la reacción de carbonilación, y lograrse un rendimiento
adicional de producto de carbonilación, por medio del proce-
dimiento mejorado de la presente invención.

La presente invención es una mejora en un procedi-
15 miento catalítico homogéneo y continuo de carbonilación, en
el que una corriente gaseosa mixta se separa de la parte
que contiene vapor del reactor de carbonilación, se separan
líquidos condensables de dicha corriente gaseosa, y dicha
corriente gaseosa se elimina a la atmósfera, en el que la
20 mejora comprende poner en contacto dicha corriente gaseosa
eliminada a la atmósfera con una pluralidad de membranas de
fibra hueca selectivamente permeables al hidrógeno en condi-
ciones sustancialmente no degradantes de las membranas, pa-
ra generar una corriente gaseosa no permeada de superior con-
25 tenido de monóxido de carbono que dicha corriente gaseosa

08109

eliminada a la atmósfera, y una corriente de gas permeado de inferior contenido de monóxido de carbono que dicha corriente gaseosa eliminada a la atmósfera, y recircular dicha corriente gaseosa no permeada de mayor contenido de monóxido de carbono a dicho reactor del procedimiento de carbonilación. Generalmente, el procedimiento de la presente invención se efectúa de tal modo que no solo daría como resultado la recuperación de una parte del monóxido de carbono gaseoso que no ha reaccionado, que se pierde normalmente a través de la eliminación a la atmósfera, sino también en la recuperación de producto de carbonilación que normalmente se pierde en forma de vapor eliminado a la atmósfera, y la recirculación de tal producto recuperado a dicho procedimiento de carbonilación.

Como resultado de este procedimiento mejorado, puede recuperarse una gran parte del reaccionante de monóxido de carbono que anteriormente se perdía. Igualmente, se mejora la eficacia de la reacción de carbonilación, basada en la cantidad de reaccionante de monóxido de carbono introducido. Además, usualmente se obtiene una producción adicional de producto de carbonilación por medio de la recuperación de porciones de tal producto que normalmente se perdían por la eliminación a la atmósfera.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

La presente invención se refiere a aquellos proce-

dimientos catalíticos homogéneos y continuos de carbonilación en los que se hacen reaccionar olefinas, alcoholes y derivados de éster, halogenuro y éter de los alcoholes con monóxido de carbono en un sistema en fase líquida, en presencia de un sistema catalizador homogéneo que contiene un componente de rodio o iridio y un componente de yodo o bromo. Estos procedimientos de carbonilación catalítica homogénea y el catalizador homogéneo empleado en los mismos se han descrito ampliamente en la bibliografía de patentes.

Por consiguiente, no se describe aquí una explicación detallada de la reacción de carbonilación y de los varios procedimientos para la recuperación de productos líquidos de carbonilación. Para ver una descripción detallada de la reacción de carbonilación y del catalizador homogéneo empleado en ella, puede hacerse referencia a la patente de los EE.UU. nº 3.845.121, de Eubanks y otros, expedida el 29 de Octubre de 1974.

En tales procedimientos de carbonilación catalítica homogénea, la presencia de agua en la reacción da como resultado la formación de hidrógeno y dióxido de carbono gaseosos que, si no se separan de la sección de vapor del reactor, servirían para diluir la presión parcial del reaccionante de monóxido de carbono y disminuir la eficacia de la reacción de carbonilación. Así pues, se requiere una eliminación a la atmósfera de los gases recogidos en la par-

te de vapor del reactor.

En general, en tales procedimientos catalíticos de carbonilación, la corriente de gases eliminados a la atmósfera separados del reactor a la temperatura de reacción se enfría por intercambio de calor con un medio de refrigeración, para condensar cualquier líquido condensable presente en forma de vapor existente en la corriente gaseosa mixta, y después los líquidos condensados se separan de la corriente gaseosa. De este modo, se separan generalmente de la corriente gaseosa eliminada a la atmósfera los componentes normalmente líquidos presentes tales como metanol, agua, ésteres de ácidos carboxílicos, y prácticamente cualquier producto de carbonilación de ácido carboxílico y halogenuro de alcohol presentes en tal corriente gaseosa. Sin embargo, las cantidades del producto de carbonilación y halogenuro de alcohol presentes aún en forma de vapor son suficientes para causar problemas en el tratamiento posterior de las corrientes gaseosas eliminadas a la atmósfera. Por ello, la práctica normal ha sido o bien eliminar esta corriente gaseosa a la atmósfera o quemarla.

En algunos casos, se ha encontrado que es deseable depurar la corriente gaseosa eliminada a la atmósfera resultante después de la separación de los líquidos condensables de la misma con una parte del producto bruto de carbonilación. Este tratamiento de depuración está diseñado pa-

ra separar sustancialmente todo el halogenuro de alcoholo restante que hay presente en la corriente gaseosa eliminada a la atmósfera, y para recuperarla por absorción en el producto bruto de carbonilación. Las trazas de ésteres de ácidos carboxílicos son absorbidas igualmente en el líquido de depuración de producto bruto de carbonilación. Sin embargo, este tratamiento causa también la saturación de la corriente gaseosa eliminada a la atmósfera así tratada con producto de carbonilación. En algunos casos no se separan las trazas finales de halogenuro de alcoholo presente. Así, pues, la corriente gaseosa eliminada a la atmósfera está aún contaminada de tal modo que generalmente no se ha considerado adecuada para su uso posterior y, como se ha dicho anteriormente, esta corriente se ha eliminado a la atmósfera o se ha quemado normalmente. En tal caso, la pérdida de reactivo de monóxido de carbono que constituye la proporción principal, comúnmente de 65 a 80%, de tal corriente gaseosa eliminada a la atmósfera, representa la pérdida de un reactivo valioso y la disminución en la eficacia global del procedimiento de carbonilación.

Se ha encontrado ahora que, empleando la presente invención, es posible recuperar gran parte de este reactivo de monóxido de carbono que antes se perdía, y aumentar así la eficacia de los procedimientos catalíticos de carbonilación. En las alternativas más preferidas, también

se aumenta el rendimiento de productos de carbonilación.

La presente invención comprende poner en contacto la corriente gaseosa eliminada a la atmósfera con membranas semipermeables de fibra hueca, selectivamente permeables al hidrógeno, para producir la porción no permeada del gas de eliminación a la atmósfera de contenido considerablemente elevado de monóxido de carbono, y recircular tal corriente gaseosa no permeada al reactor del procedimiento de carbonilación. Para llevar a cabo un procedimiento industrial práctico, el contacto de la corriente gaseosa eliminada a la atmósfera con las membranas semipermeables tiene que hacerse en condiciones que causen una degradación mínima de las membranas, denominadas aquí "condiciones sustancialmente no degradantes de las membranas".

Por "condiciones sustancialmente no degradantes de las membranas", se quiere decir que las condiciones de contacto del gas eliminado a la atmósfera con las membranas no causarán ningún cambio importante repentino o a plazo relativamente corto en el estado o en las características de permeabilidad de las membranas. Así pues, el tipo de degradación de la membrana que ha de evitarse es el que tiene lugar de un modo relativamente repentino, durante un período de unas pocas horas o unos pocos días, y que es de carácter relativamente masivo, es decir, un cambio en la permeabilidad a uno o más gases del orden del 50% o mayor.

No están comprendidos en la expresión anterior los cambios muy graduales durante un período prolongado de varias semanas a varios meses, y de naturaleza más pequeña, en la permeabilidad de las membranas de fibra hueca para uno o más gases del orden del 20% o menos. Tales cambios más pequeños y muy graduales se encuentran comúnmente en el uso de membranas semipermeables con muchos sistemas de gases, y no han de considerarse comprendidos en la expresión "condiciones sustancialmente no degradantes de las membranas".

Tales condiciones no degradantes pueden realizarse de varios modos diferentes, dependiendo de la naturaleza de las membranas semipermeables de fibra hueca empleadas. Así, si las membranas de fibra hueca están fabricadas a partir de hoja metálica, tal como hojas de paladio o de aleaciones de paladio, o a partir de materiales inorgánicos tales como vidrio, sílice o alúmina, las membranas no se degradarían por la presencia de productos de carbonilación o halogenuros de alcohol en el gas eliminado a la atmósfera permeado a través de las mismas. En la presente invención, sin embargo, tales membranas de fibra hueca metálicas o inorgánicas no son las membranas que han de seleccionarse. Las hojas metálicas, tales como las hojas de paladio o de aleaciones de paladio, sólo dejan pasar por permeabilidad el hidrógeno y excluyen todos los demás gases. Son también relativamente lentas en la velocidad de permeación para el hidró-

geno, excepto en condiciones extremas de temperatura. Por consiguiente, nada del dióxido de carbono gaseoso generado en los procedimientos de carbonilación sería permeado y separado del sistema por medio de tales membranas. Las membranas inorgánicas, por otro lado, son en general no suficientemente selectivas para la separación entre hidrógeno y monóxido de carbono para constituir las membranas de uso preferido. Sin embargo, tales membranas semipermeables metálicas e inorgánicas sí cumplen los requerimientos de contacto en condiciones no degradantes de las membranas.

Ciertas membranas semipermeables polímeras orgánicas son igualmente muy resistentes al ataque degradativo causado por cantidades relativamente muy pequeñas de productos de carbonilación, tales como el ácido acético, y las membranas tales como las de poliacrilonitrilo y las de poliolefinas, tales como polietileno o polipropileno, cumplen también el requerimiento de contacto en condiciones no degradantes de las membranas. Igualmente, tales membranas no son tampoco las membranas que han de seleccionarse, por sus velocidades relativamente bajas de permeación del hidrógeno y otros gases ligeros.

La gran mayoría de las membranas semipermeables polímeras orgánicas, incluyendo las que muestran velocidades relativamente altas de permeación y selectividad del hidrógeno en comparación con otros gases, muestran comúnmen-

te un potencial de degradación por productos de carbonilación tales como el ácido acético y el ácido propiónico. Para que se cumpla el requerimiento de condiciones sustancialmente no degradantes de las membranas al emplear tales membranas polímeras orgánicas, se requiere la separación de las cantidades restantes de productos de carbonilación y las trazas de halogenuros de alcohol, si los hay, de las corrientes gaseosas eliminadas a la atmósfera.

La separación de tales inclusiones en la corriente gaseosa eliminada a la atmósfera puede efectuarse de varios modos diferentes. Como se ha indicado antes, generalmente se ha encontrado que es deseable depurar una corriente gaseosa mixta eliminada a la atmósfera con una parte del producto líquido bruto de carbonilación, para absorber y recuperar en tal producto bruto cualquier halogenuro de alcohol presente, de modo que esos halogenuros no se pierdan del procedimiento continuo. Sin embargo, tal tratamiento generalmente deseable da como resultado la saturación del gas eliminado a la atmósfera así depurado con producto de carbonilación en forma de vapor, y algunas veces deja trazas de vapores de halogenuro de alcohol en el gas eliminado a la atmósfera. En el caso de que tal producto de carbonilación comprenda ácidos acético o propiónico, esta operación de tratamiento hace al gas eliminado a la atmósfera potencialmente corrosivo y degradante de las membranas po-

límeras orgánicas de fibra hueca que se desean usar en el presente procedimiento. Entre los tratamientos adecuados para eliminar tales productos de carbonilación y halogenuros de alcohol, si están presentes en el gas eliminado a la atmósfera, se encuentran la adsorción sobre adsorbentes sólidos tales como carbón activado, sílice, alúmina, bauxita, etc., y también la absorción en absorbentes líquidos tales como alcoholes, es decir metanol o etanol, y agua. Tales tratamientos de absorción o adsorción ofrecen la capacidad potencial de recuperación de producto de carbonilación adicional, aumentando su rendimiento, y aumentando además la eficacia de los procedimientos globales de carbonilación.

Entre los más deseables de los procedimientos de carbonilación homogéneos para incorporación a la presente invención se encuentran los de producción de ácido acético en los que los principales reaccionantes son metanol y monóxido de carbono, y de ácido propiónico, en los que los reaccionantes principales son etileno y monóxido de carbono. Los procedimientos de carbonilación para la producción de otros ácidos carboxílicos, y anhídridos y ésteres de los mismos, requieren también frecuentemente la expulsión a la atmósfera o la separación de tales corrientes gaseosas mixtas del reactor, y en tales procedimientos la presente invención es igualmente útil. En la descripción que sigue, el uso de la presente invención se ilustrará en relación con

el gas de eliminación a la atmósfera generado en un procedimiento de producción de ácido acético por reacción de carbonilación catalítica y homogénea.

5 En un procedimiento típico de carbonilación catalítica homogénea para la producción de ácido acético, el gas mixto eliminado a la atmósfera desde el reactor está compuesto principalmente de monóxido de carbono, hidrógeno, dióxido de carbono y nitrógeno, así como halogenuro de metilo, bien sea yoduro o bromuro, agua y ácido acético, así como trazas de acetato de metilo, metanol y metano. Después de enfriar y condensar los líquidos condensables de la corriente gaseosa eliminada a la atmósfera, tales líquidos se separan para devolverlos al procedimiento. Después, la composición del gas eliminado a la atmósfera restante estará

10 comprendida generalmente entre alrededor de 65 a 80% de monóxido de carbono, 10 a 20% de hidrógeno, y cantidades menores de dióxido de carbono, nitrógeno y halogenuro de metilo, quedando en forma de vapor sólo trazas de metano, ácido acético, acetato de metilo y agua. Por depuración de la

15 corriente gaseosa eliminada a la atmósfera restante con producto bruto de ácido acético, las trazas de halogenuro de metilo y acetato de metilo se eliminan generalmente, y el agua se reduce a trazas, pero el gas de eliminación a la atmósfera está entonces saturado a su temperatura ambiente con el ácido acético empleado para la depuración. Para

20

25

08109

que el gas eliminado a la atmósfera pueda tratarse en condiciones que no degraden la mayoría de las membranas polímeras orgánicas, este ácido acético tiene que eliminarse de la corriente gaseosa restante eliminada a la atmósfera.

5 Una alternativa preferida para la separación del ácido acético y de cualquier traza de halogenuro de metilo presente en forma de vapor, implica la absorción de tal vapor de ácido acético sobre adsorbentes sólidos, tales como carbón vegetal activado, sílice, alúmina, o bauxita. Esto

10 se efectúa convenientemente por paso de los gases a eliminar a la atmósfera a través de un recipiente que contiene un lecho del adsorbente sólido. En el caso de que la conducción de gas de escape a la atmósfera sea larga o haya

15 temperaturas ambientes, frecuentemente es deseable incluir un condensador líquido antes de hacer pasar el gas expulsado a la atmósfera al lecho de adsorbente sólido. En un procedimiento continuo típico hay dispuestos varios de tales lechos adsorbentes sólidos en paralelo, de modo que mientras la corriente gaseosa eliminada a la atmósfera se está

20 tratando en uno de tales lechos, otro u otros lechos está sometándose a una regeneración preparatoria para su uso. Desde el lecho adsorbente sólido el gas de escape a la atmósfera se pone en contacto con membranas permeables de fibra hueca. La mayoría de las membranas semipermeables polímeras orgánicas selectivamente permeables al hidrógeno son

25

igualmente un poco más permeables al dióxido de carbono que a los demás gases presentes en la corriente gaseosa de escape a la atmósfera. Por lo tanto, se efectúa la permeación de una porción principal, tanto del hidrógeno como del dióxido de carbono presentes en el gas de escape a la atmósfera hacia el lado del gas permeado de las membranas de fibra hueca. Al mismo tiempo queda sobre el lado no permeado de las membranas de fibra hueca una corriente gaseosa mixta prácticamente empobrecida en hidrógeno y dióxido de carbono y de contenido sustancialmente más alto de monóxido de carbono, generalmente superior a 90% molar de monóxido de carbono. Así pues, la corriente gaseosa del lado no permeado de las membranas es idealmente adecuada para su recirculación a la reacción de carbonilación. Esto puede tener lugar convenientemente comprimiendo el gas no permeado hasta sustancialmente la misma presión que la alimentación inicial de monóxido de carbono que se introduce en la reacción, y mezclando dicho gas con tal corriente de alimentación de monóxido de carbono. El monóxido de carbono así recuperado y recirculado a la reacción de carbonilación proporciona una mejor eficacia del procedimiento, con respecto al monóxido de carbono total introducido en la reacción.

La alternativa preferida descrita anteriormente permite un mejor rendimiento potencial del producto de ácido acético. El adsorbente sólido puede regenerarse por medio

de cualquier corriente de gas o vapor que elimine del mismo el ácido acético adsorbido. Se ha encontrado que el vapor de agua es una corriente de vapor regenerante adecuada. Sin embargo se ha encontrado que es preferible emplear una corriente de esencialmente monóxido de carbono gaseoso, tal como una parte de la alimentación de monóxido de carbono o del gas no permeado recuperado, para el fin de regeneración del adsorbente sólido. De tal modo el ácido acético adsorbido, que de otro modo se perdería para el procedimiento, se recupera y se recircula al reactor de carbonilación juntamente con la corriente gaseosa de monóxido de carbono comprimida. Si se desea, tal corriente puede calentarse por cualquier medio conveniente de cambio de calor, para conseguir una separación más rápida del ácido acético adsorbido.

Otra alternativa preferida para la separación del producto de carbonilación de ácido acético presente en el gas de escape a la atmósfera en forma de vapor es tratar dicho gas de escape a la atmósfera con un absorbente líquido tal como un alcohol o agua. El absorbente más preferido es un alcohol tal como metanol o etanol, ya que estos líquidos pueden recircularse directamente al procedimiento de carbonilación juntamente con los ácidos acético o propiónico adsorbidos. El agua es un absorbente líquido adecuado para la separación de los ácidos acético o propiónico, y una parte del absorbente de agua puede, frecuentemente, recir-

cularse al procedimiento. Sin embargo, a no ser que se disponga de una capacidad de destilación en exceso, generalmente se ha encontrado antieconómico el recuperar una gran parte de las disoluciones muy diluidas de los ácidos en agua que se generan por el uso de absorbente de agua, y tal parte se elimina del procedimiento.

Cuando se emplea un absorbente líquido tal como un alcohol para la separación de producto de ácido carboxílico, la corriente de gas tratada contendrá vapores de tal alcohol en una cantidad próxima o igual a la saturación a la temperatura de la corriente gaseosa. Se ha encontrado que la resistencia a la tracción y a la compresión de algunas de las membranas polímeras orgánicas es sensible a las concentraciones de vapor de metanol en la saturación o cercanas a ella. Así pues, frecuentemente es deseable reducir la concentración de vapor de metanol en tales corrientes gaseosas, para minimizar tales posibles pérdidas de resistencia. Se dispone de varios métodos convenientes para efectuar esta reducción. Entre tales métodos se encuentran una depuración adicional con agua, enfriando la corriente gaseosa y condensando y separando el metanol licuado, y recalentando la corriente gaseosa y reduciendo la presión de la corriente gaseosa de eliminación a la atmósfera tratada. Frecuentemente puede usarse una combinación de tales métodos para reducir la concentración de vapor de metanol en la corriente gaseosa

a menos de 50%, y preferiblemente menos del 35% de la de saturación.

5 Un tratamiento conveniente de separación de metanol consiste en enfriar la corriente gaseosa de eliminación a la atmósfera en unos 30 ó 40°C, separar el metanol condensado, recalentar la corriente gaseosa en los mismos o más grados, y reducir la presión sobre la misma en 6 ó 7 atmósferas. Esto dará como resultado la separación del metanol de la corriente gaseosa eliminada a la atmósfera hasta una
10 concentración inferior al 35% de la saturación, nivel al que no se pone de manifiesto el problema de sensibilidad.

15 La corriente gaseosa eliminada a la atmósfera, tras la separación sustancial de cualquier producto de ácido carboxílico y halogenuro de alcohol como se ha descrito, se pone en contacto con las membranas de fibra hueca semipermeables para la separación de una gran proporción del hidrógeno, y preferiblemente del dióxido de carbono presente, y la generación de una corriente no permeada de monóxido de carbono más concentrada para recirculación al procedimiento de carbonilación. La corriente gaseosa permeada producida
20 por permeación a través de las membranas, y que comprende principalmente hidrógeno y dióxido de carbono, puede eliminarse a la atmósfera, quemarse o inflamarse, según se desee. La corriente gaseosa de eliminación a la atmósfera se
25 pone en contacto con membranas de separación de fibra hueca

que muestran selectividad para la permeación de hidrógeno y preferiblemente dióxido de carbono, en comparación con la permeación de monóxido de carbono y otros gases presentes, tales como nitrógeno. Cuanto más alta es la selectividad de la membrana para la permeación de hidrógeno y preferiblemente dióxido de carbono, en comparación con el monóxido de carbono, mayor será la concentración de monóxido de carbono en la corriente gaseosa no permeada, deseada para recirculación.

10 En general, la selectividad o separación de una membrana se describe en términos de la proporción de la permeabilidad de los gases de permeación rápida, es decir hidrógeno, a la permeabilidad de los gases de permeación lenta, es decir monóxido de carbono, donde la permeabilidad del gas a través de la membrana puede definirse como el volumen de gas a temperatura y presión normales que atraviesa la membrana por centímetro cuadrado de superficie por segundo, para una pérdida de carga parcial (presión parcial) de un centímetro de mercurio por unidad de espesor. Esta proporción se denomina factor de separación de una membrana para los gases específicos cuyas permeabilidades se usan. Es deseable que el factor de separación de las membranas seleccionadas para el hidrógeno, con respecto al monóxido de carbono, sea al menos de alrededor de 10. Ciertas membranas pueden proporcionar factores de separación para hi-

drógeno con respecto a monóxido de carbono de 50 ó 100. Deseablemente, las membranas selectivamente permeables al hidrógeno han de tener también un factor de separación para dióxido de carbono, con respecto a monóxido de carbono, de desde alrededor de 2 a alrededor de 50, y preferiblemente de alrededor de 5 a alrededor de 25. Las membranas particularmente deseables tienen permeabilidades para el hidrógeno de al menos 1×10^{-6} , y preferiblemente 1×10^{-5} a 1×10^{-4} , centímetros cúbicos de hidrógeno por centímetro cuadrado de superficie de la membrana por segundo, a una pérdida de presión parcial de un centímetro de mercurio de un lado a otro de la membrana por unidad de espesor. Igualmente, las membranas particularmente deseables para uso en este procedimiento muestran también permeabilidades para el dióxido de carbono de al menos 1×10^{-6} , y preferiblemente 5×10^{-6} a 5×10^{-5} , centímetros cúbicos de dióxido de carbono por centímetro cuadrado de superficie de la membrana por segundo, a una pérdida de presión parcial de un centímetro de mercurio de uno a otro lado de la membrana, por unidad de espesor.

Las diferencias de presión parcial de hidrógeno y dióxido de carbono de un lado a otro de la membrana proporcionan la fuerza motriz necesaria para la permeación de hidrógeno y dióxido de carbono, y dependen de las concentraciones de hidrógeno y dióxido de carbono, así como de las

presiones totales sobre cada lado de la membrana. La presión a la que la corriente gaseosa eliminada a la atmósfera se pone en contacto con el lado de alimentación de las membranas dependerá de la presión a la que la corriente gaseosa se retiró del reactor de carbonilación, la pérdida de carga en la conducción y los recipientes de tratamiento que intervienen, y cualquier ajuste en la presión que pueda haberse hecho. En general, tal gas de eliminación a la atmósfera estará a una presión de desde alrededor de 3 a alrededor de 100 atmósferas.

Preferiblemente, el gas eliminado a la atmósfera estará a una presión de alrededor de 5 a alrededor de 30 atmósferas, y típicamente a de alrededor de 14 a 27 atmósferas. Por el contrario, la presión de la corriente gaseosa permeada que se encuentra típicamente en el interior de las membranas de fibras huecas puede estar entre sólo 1 a 95 atmósferas, preferiblemente de alrededor de 3 a alrededor de 27 atmósferas, y típicamente de alrededor de 5 a alrededor de 25 atmósferas. Así pues, la presión diferencial mantenida entre la corriente gaseosa de escape a la atmósfera que se pone en contacto con el lado no permeado de la membrana de fibra hueca, y la corriente permeada generada sobre el lado opuesto de las membranas, puede ser de sólo alrededor de 2 hasta incluso alrededor de 100 atmósferas, dependiendo de la resistencia general y a la rotura de las membranas de fi

bra hueca empleadas. Preferiblemente, tal presión diferencial estará comprendida entre alrededor de 2 y alrededor de 40 atmósferas, y lo más típicamente de alrededor de 10 alrededor de 25 atmósferas. Se proporciona suficiente superficie eficaz de membrana y presión diferencial para que al menos atraviere por permeabilidad la membrana de separación alrededor de 40%, y preferiblemente de alrededor de 65 a alrededor de 98%, del hidrógeno de la corriente gaseosa de eliminación a la atmósfera. La corriente gaseosa de eliminación a la atmósfera estará también generalmente a una temperatura de desde alrededor de 10°C a alrededor de 60°C, y preferiblemente a desde alrededor de 20°C a alrededor de 50 °C.

En la presente invención, el recipiente de separación contiene membranas en forma de fibra hueca, con una pluralidad de las membranas de fibra hueca dispuestas sustancialmente paralelas en forma de un haz. La corriente gaseosa de eliminación a la atmósfera puede ponerse en contacto sobre la superficie interior o exterior de la membrana de fibra hueca, pero preferiblemente se pone en contacto sobre su superficie del lado o envoltura exterior. Puede establecerse un flujo radial o un flujo axial sobre y alrededor de las membranas de fibra hueca. La mezcla gaseosa no permeada, o efluente del lado de la envoltura del separador, puede tener una presión de más o menos 0,1 a 3 atmósferas la

presión de la corriente gaseosa de eliminación a la atmósfera alimentada al separador, es decir se observa muy poca pérdida de carga sobre el lado de la envoltura de las membranas de fibra hueca, tanto en flujo radial como axial. Si se emplea un flujo axial, se encuentra que el presente procedimiento es ventajoso, tanto en el modo en concurrencia como en contracorriente, aunque lo más preferido es trabajar en contracorriente. Así pues, estableciendo un flujo en contracorriente dejando entrar a la corriente de gas eliminada a la atmósfera en el extremo de un separador de membranas de fibra hueca, en el que se separa la corriente efluente del orificio interior, o permeada, se mantiene una mayor presión parcial diferencial de hidrógeno entre uno y otro lado de las membranas de fibra huecas, ya que la concentración de hidrógeno aumenta en el orificio interior a medida que fluye en dirección en la que está presente la mayor concentración de hidrógeno en la corriente gaseosa de eliminación a la atmósfera.

El separador que contiene las membranas de separación de fibras huecas puede ser de cualquier diseño adecuado para la separación de gases, que proporcione o bien una alimentación por el lado interior, o, más preferiblemente, un flujo radial o axial por el lado de la envoltura, o exterior, alrededor de las membranas de fibra hueca. El recipiente separador puede ser de un diseño de flujo radial de

un sólo extremo, o de doble extremo, donde la corriente gaseosa eliminada a la atmósfera se deja entrar en una conducción de alimentación de gas situada en el centro del haz de membranas de fibra hueca, la corriente gaseosa permeada se retira de los orificios interiores de la fibra hueca en uno o en ambos extremos del recipiente, y el gas no permeado se separa a partir de uno o de ambos extremos del lado de la envoltura del recipiente separador. Para usar flujo axial por el lado de la envoltura, el recipiente separador puede ser de diseño con doble extremo, en el que la corriente gaseosa de eliminación a la atmósfera se deja entrar en porción media de la envoltura del recipiente separador, y el gas no permeado se separa por ambos extremos de la envoltura, mientras que la corriente gaseosa permeada puede separarse de los orificios interiores de las fibras huecas, por uno o por ambos extremos del recipiente separador. Preferiblemente, el recipiente separador es de diseño de un sólo extremo, en el que el gas permeado de los orificios interiores se separa sólo por un extremo, y el gas no permeado puede separarse por cualquiera de los extremos del recipiente separador, mientras que el gas de eliminación a la atmósfera puede entrar en el recipiente separador, desde cualquier punto de uno de los extremos al extremo opuesto de la envoltura. Para establecer el flujo en contracorriente más deseable, es preferible admitir el gas de eliminación a la

atmósfera por el mismo extremo del separador por el que se separa el gas permeado, y separar el gas no permeado por el extremo opuesto del separador.

5 Puede emplearse cualquier material adecuado selectivamente permeable al hidrógeno, y deseablemente al dióxido de carbono, en comparación con el monóxido de carbono y otros gases, para la membrana de separación de fibra hueca. Los materiales de membrana adecuados incluyen las membranas metálicas e inorgánicas antes citadas, así como los polímeros orgánicos, o polímeros orgánicos mezclados con materiales inorgánicos tales como cargas, refuerzos y similares. Los polímeros orgánicos típicos que son adecuados para la formación de membranas de separación de fibra hueca pueden ser polímeros sustituidos o no sustituidos, y pueden seleccionarse de polisulfonas; poliestirenos, incluyendo los polímeros que contienen estireno tales como los copolímeros de acrilonitrilo-estireno, copolímeros de estireno-butadieno y copolímeros de estireno-halogenuro de vinil-bencilo; policarbonatos, polímeros celulósicos tales como acetato de 10 celulosa, acetato-butirato de celulosa, propionato de celulosa, etilcelulosa, metilcelulosa, nitrocelulosa, etc; poliamidas y poliimidas, incluyendo aril-poliamidas y aril-poliimidas; poliéteres, poli(óxidos de arileno), tales como poli(óxido de fenileno) y poli(óxido de xilileno); 15 poliesteramidadisocianatos, poliuretanos; poliésteres, in-

08109

cluyendo poliacrilatos, tales como poli(tereftalato de etileno), poli(metacrilatos de alcohol), poli(acrilatos de alcohol), poli(tereftalato de fenileno), etc; polisulfuros; polímeros de monómeros que tienen insaturación α -olefínica distintos de los citados anteriormente, tales como polietileno, polipropileno, poli(buteno-1), poli(4-metilbenceno-1), polivinilos, por ej. poli(cloruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), poli(ésteres de vinilo) tales como poli(acetato de vinilo) y poli(propionato de vinilo), polivinilpiridinas, polivinilpirrolidonas, poliéteres de vinilo, polivinilcetonas, polivinilaldehidos tales como polivinilformal y polivinilbutiral, polivinilamidas, polivinilaminas, poliviniluretanos, polivinilureas, poli(fosfatos de vinilo) y poli(sulfatos de vinilo); polialilos; politriazoles; polibenzimidazoles; policarbodiimidias; polifosfazinas, etc., e interpolímeros, incluyendo interpolímeros de bloque que contienen unidades que se repiten en los anteriores, tales como terpolímeros de acrilonitrilo-bromuro de vinilo-sal de sodio de éter p-sulfofenilmetalífico; e injertos y mezclas que contienen cualquiera de los anteriores. Los sustituyentes típicos que dan polímeros sustituidos incluyen los halógenos, tales como flúor, cloro y bromo; grupos hidroxilo; grupos alcohol inferiores, grupos alcoxi inferiores; anillo monocíclico; grupos acilo inferiores y simi-

lares.

Preferiblemente, el material de la membrana de fibra hueca es tan delgado como sea posible para mejorar la velocidad de permeación a través de la membrana, y aún de espesor suficiente para asegurar la resistencia adecuada a la membrana de fibra hueca para resistir las condiciones de separación, incluyendo las presiones diferenciales y las presiones parciales diferenciales empleadas. Las membranas de fibras huecas pueden ser isótropas, es decir tener sustancialmente la misma densidad en toda su masa, o pueden ser anisótropas, es decir que tienen al menos una zona de mayor densidad que al menos otra zona de las membranas de fibra. Las membranas de fibra hueca pueden ser químicamente homogéneas, es decir construidas del mismo material, o pueden ser membranas compuestas. Las membranas compuestas adecuadas pueden comprender una capa delgada que efectúa la separación, sobre un soporte físico poroso que da la resistencia necesaria a la membrana de fibra hueca para resistir las separaciones. Otras membranas de fibra hueca compuestas adecuadas son las membranas de fibras huecas de componentes múltiples descritas por Henis y otros en la Patente Belga 860.811 publicada el 16 de mayo de 1978, y que se incorpora aquí como referencia. Estas membranas comprenden una membrana de separación porosa que sustancialmente efectúa la separación, y un material de recubrimiento en contacto de oclu-

08109

sión con la membrana de separación porosa. Estas membranas de componentes múltiples son particularmente atractivas para las separaciones de gases, incluyendo las que separan hidrógeno y dióxido de carbono de monóxido de carbono, nitrógeno y otros gases, ya que puede obtenerse una buena selectividad de la separación y un elevado flujo a través de la membrana.

Los materiales de recubrimiento de estas membranas de componentes múltiples pueden ser sustancias naturales o sintéticas, y frecuentemente son polímeros, que ventajosamente muestran las propiedades apropiadas para dar un contacto de oclusión con la membrana porosa de separación. Las sustancias sintéticas incluyen tanto los polímeros de adición como los de condensación. Son típicos de los materiales útiles que pueden comprender el recubrimiento los polímeros que pueden estar sustituidos o no sustituidos, y que son sólidos o líquidos en las condiciones de separación de gases, e incluyen los cauchos sintéticos; cauchos naturales; líquidos de peso molecular y/o punto de ebullición relativamente alto; prepolímeros orgánicos; polisiloxanos; polímeros de silicona; polisilazanos; poliuretanos; poliepiclorhidrinas; poliaminas; poliiminas; poliamidas incluyendo polilactamas; copolímeros que contienen acrilonitrilo, tales como copolímeros de poli(α -cloroacrilonitrilo); poliésteres, incluyendo poliacrilatos, por ej. poli(acrilatos de alcoh-

lo) y poli(metacrilatos de alcohol), en que los grupos alcohol tienen de alrededor de 1 a alrededor de 8 átomos de carbono, polisebacatos, polisuccinatos y resinas alquídicas; resinas terpinoides; aceite de linaza; polímeros celulósicos; polisulfonas, especialmente polisulfonas que contienen radicales alifáticos; polialcoholenglicoles, tales como polietilenglicol, polipropilenglicol, etc; poli(sulfatos de polialcoholeno); polipirrolidonas; polímeros de monómeros que tiene insaturación α -olefínica, tales como poliolefinas, por ej. polietileno, polipropileno, polibutadieno, poli(2,3-diclorobutadienos), poliisopreno, policloropreno, poliestireno, incluyendo copolímeros de poliestireno, por ej. copolímeros de estireno-butadieno, polivinilos, tales como poli(alcohol vinílico), polivinilaldehidos, por ej. polivinilformal y polivinilbutiral, polivinilcetonas, por ej. polimetilvinilcetona, poliésteres de vinilo, por ej. polibenzoatos de vinilo, poli(halogenuros de vinilo), por ej. poli(bromuro de vinilo), poli(halogenuros de vinilideno), poli(carbonatos de vinilideno), poli(N-vinilmaleamida), etc., poli(1,5-ciclooctadieno), polimetilisopropenilcetona, copolímeros de etileno fluorados, poli(óxidos de arileno), por ej. poli(óxidos de xilileno); policarbonatos, polifosfatos, por ej. poli(fosfato de metiletileno), y similares, y cualquier interpolímero, incluyendo los interpolímeros que contienen unidades que se repiten de las anteriores, e injertos y mez-

25

08109

clas de los anteriores. Los polímeros pueden polimerizarse o no después de su aplicación a la membrana porosa de separación.

5 En el presente procedimiento, la corriente gaseosa no permeada recuperada deseada, que comprende los gases que no atraviesan por permeabilidad las membranas de fibras huecas, se descarga preferiblemente desde el exterior, o lado de la envoltura, de tales membranas, por razones de economía de recompresión y eficacia de la separación de los gases. Esta mezcla gaseosa no permeada tiene una proporción 10 muy aumentada de monóxido de carbono, estando excluidas ahora de tal corriente las proporciones sustanciales de hidrógeno y dióxido de carbono anteriormente presentes. Se ha encontrado que, a pesar de la variación sustancial en los 15 tantos por ciento molares de monóxido de carbono contenido en la corriente de gas de eliminación a la atmósfera, la corriente gaseosa no permeada se compone de al menos 85 moles por ciento, y con frecuencia más de 90 moles por ciento, de monóxido de carbono, el reaccionante recuperado deseado. 20

El control de las presiones diferenciales entre la corriente gaseosa de eliminación a la atmósfera que se pone en contacto con uno de los lados de la membrana de fibra hueca, y la corriente gaseosa permeada generada sobre 25 el segundo lado de la misma, puede lograrse por cualquier

método conveniente. Un método adecuado para tal control comprende ajustar las presiones mantenidas por las válvulas de control de presión en las respectivas corrientes. Los flujos totales de las corrientes respectivas también pueden controlarse por medio de válvulas de control de flujo. Para minimizar su recompresión y su coste, un método muy adecuado de controlar tales presiones diferenciales implica establecer una presión mínima requerida en la corriente gaseosa permeada para que sea impelida hacia la atmósfera o a su combustión, y la variación, por medio de un regulador de presión sobre la corriente gaseosa de alimentación de eliminación a la atmósfera, desde una presión justamente suficiente para establecer la permeación a través de las membranas, hasta la presión a la que la corriente gaseosa de eliminación a la atmósfera sale del último pretratamiento antes de pasar al permeador de membrana, tal como un lecho adsorbente sólido o un depurador absorbente líquido. Durante el funcionamiento del procedimiento, si el flujo total de gas de escape a la atmósfera se disminuye por alguna razón, puede ajustarse limitando el flujo de la corriente gaseosa no permeada, o variando la superficie total de membranas con las que se efectúa contacto, cortando uno o más recipientes de permeación de membranas paralelas, sin necesidad de cambiar las presiones impuestas sobre cada corriente, o la presión diferencial entre ellas. Otros medios adecuados

de control que pueden emplearse, si se desea, incluyen el control, conforme a un contenido específico, de uno o más de los gases deseados en la corriente gaseosa no permeada, determinado por análisis de tal o tales gases, y que se efectúa variando las diferencias de presión, los caudales y/o las superficies totales de las membranas.

Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar más la invención. Todas las partes y los tantos por ciento de los gases son en peso, si no se indica otra cosa.

EJEMPLO 1

Un gas de escape a la atmósfera procedente de un reactor de carbonilación de ácido acético, que se había enfriado, del que los líquidos condensables se habían separado, y hecho pasar a través de una torre de absorción en contacto con ácido acético líquido bruto, se dividió en dos porciones. Una pequeña corriente lateral del gas de eliminación a la atmósfera, a aproximadamente 28,2 atmósferas y 50°C, se hizo pasar a un condensador de líquido a alrededor de 30°C para separar cualquier líquido condensado por la refrigeración de la conducción, de alrededor de 20°C. Después, el gas se hizo pasar a través de dos lechos en serie de adsorbente de carbón activo, para asegurar la separación de los vapores de ácido acético. Desde los lechos de carbón, el gas se hizo pasar a través de un permeador para la separación de una parte del contenido de hidrógeno y dióxido de

5 carbono. El permeador contenía membranas de fibra hueca de polisulfona, anisótropas recubiertas con poli(siloxano), preparada sustancialmente según el método descrito en el Ejemplo 64 de la Patente Belga 660.811, expedida en 16 de mayo de 1978, de Henis y otros. La polisulfona tenía un peso molecular de más de 10.000 y el poli(siloxano) un peso molecular de más de 1.000 antes de reticularlo. Las membranas de fibra hueca de polisulfona recubiertas por la superficie exterior con poli(siloxano) tenía un diámetro interior de alrededor de 250 micras, un diámetro exterior de alrededor de 500 micras, y un espesor de pared de alrededor de 125 micras. Las membranas del permeador tenían una superficie efectiva de alrededor de 5500 centímetros cuadrados. El gas se puso en contacto con las superficies exteriores de las membranas en flujo axial, la corriente gaseosa no permeada se descargó del extremo opuesto de la envoltura del permeador, y la corriente gaseosa permeada de los orificios interiores de las fibras huecas en el extremo del permeador por el que se alimentó el gas de eliminación a la atmósfera.

15
20 Antes de la puesta en marcha, al cabo de una semana y al cabo de 3 meses de operación con la corriente gaseosa eliminada a la atmósfera, el permeador de fibra hueca se sometió a ensayo con cada uno de los gases hidrógeno y monóxido de carbono por separado, y los resultados se exponen en la Tabla 1A que sigue.

TABLA 1A
Permeabilidades, P/l x 10⁶

<u>Gas</u>	<u>Inicial</u>	<u>1 semana</u>	<u>3 meses</u>
Hidrógeno	60	58,5	55,6
5 Monóxido de carbono	2,5	-	2,23
F.S. H ₂ CO	24	-	25

Es evidente que no hubo esencialmente ningún cambio en el rendimiento del permeador durante un periodo de tres meses de funcionamiento con la corriente gaseosa de escape a la atmósfera.

Las permeabilidades iniciales del gas que comprende la corriente gaseosa de eliminación a la atmósfera se determinaron a una temperatura de alrededor de 30°C, una presión diferencial de 24,5 atmósferas, es decir 28,2 atmósferas de presión sobre la alimentación de gas de eliminación a la atmósfera, y 3,7 atmósferas de presión sobre la corriente gaseosa permeada, y caudales de 10.770 cc/min a temp. y pres. normales (TPN) para la corriente gaseosa de eliminación a la atmósfera, y 2370 cc/min para la corriente gaseosa permeada. La composición de la corriente gaseosa eliminada a la atmósfera, y las permeabilidades y el factor de separación para el hidrógeno con respecto al monóxido de carbono, se indican en la Tabla 1B. Se dedujo que el contacto de la corriente de contenido de hidrógeno relativamente bajo, es decir 15,2% molar de hidrógeno, era ineficaz a causa

del rápido empobrecimiento del contenido de hidrógeno de la corriente no permeada. Esto contribuye a la algo menor permeabilidad para el hidrógeno encontrada con la corriente gaseosa mixta de escape a la atmósfera que con el gas puro.

5

TABLA 1B

Permeabilidades a la corriente gaseosa de
eliminación a la atmósfera

	<u>Composición de alimentación, moles %</u>	<u>Permeabilidades, P/l x 10⁶</u>
10	Hidrógeno 15,16	35,1
	Dióxido de carbono 2,18	15,0
	Monóxido de carbono 76,30	2,19
	Metano 0,97	1,53
	Nitrógeno 5,39	1,89
15	F. S. H ₂ /CO	16,0

EJEMPLO II

Un procedimiento de síntesis de ácido acético se hace funcionar en condiciones de estado estacionario con una descarga total de gas de escape a la atmósfera de 228 kg/h, y se determinó la composición del gas de eliminación a la atmósfera. Las composiciones de una corriente gaseosa rica en monóxido de carbono recuperada no permeada, y de una corriente gaseosa eliminada a la atmósfera permeada, se determinaron con base en cálculos con computadora, empleando una unidad de separación con membrana compuesta de membranas

25

08109

de fibra hueca idénticas a las descritas en el Ejemplo I. La unidad comprende dos permeadores de gases paralelos, cada uno de ellos con una superficie de alrededor de 93 metros cuadrados, para una superficie total de alrededor de 186 metros cuadrados. La corriente gaseosa de escape a la atmósfera, que se había quedado exenta de líquidos condensables y puesto en contacto con ácido acético bruto, se hace pasar primero a través de un lecho de carbono activado a unos 37 °C, y después a través del permeador de gases a la misma temperatura. Las composiciones de la corriente gaseosa eliminada a la atmósfera antes de pasar a través del lecho de carbono, y la corriente gaseosa no permeada y la corriente gaseosa permeada que salen del permeador, se exponen en la Tabla II que sigue.

TABLA II

Composiciones de corrientes gaseosa, kg/h.

Gas de eliminación a la atmósfera, 28,2 atm.	Gas no permeado, 28,1 atm.	Gas permeado, 2,72 atm.
H ₂	2,63	0,68
CO	199,8	1,95
CO ₂	6,98	179,9
N ₂	17,52	1,58
CH ₄	0,63	15,8
AcOH	0,68	0,59
		0,04
		--
		--

EJEMPLO III

Un procedimiento de síntesis de ácido propiónico se hace trabajar en condiciones de estado estacionario con un gas de eliminación a la atmósfera de composición conocida, descargado en una proporción de 33,6 kg por 454 kg de ácido propiónico. El gas de eliminación a la atmósfera se trata del mismo modo que en el Ejemplo II para generar una corriente gaseosa no permeada adecuada para recirculación, y una corriente permeada para eliminación a la atmósfera.

Las composiciones de cada una de las corrientes se determina con base en cálculos con computadora, empleando uno de los permeadores de gases descritos en el Ejemplo II, con una superficie total de 93 metros cuadrados. La corriente de gas eliminada a la atmósfera, que ha quedado exenta de líquidos condensables y se ha puesto en contacto con ácido propiónico bruto, se hace pasar primero a través de un lecho de carbono activado, y después a través del permeador de gases. Las composiciones de la corriente de gas de eliminación a la atmósfera, la corriente gaseosa no permeada, y la corriente gaseosa permeada, se indican en la Tabla III que sigue.

TABLA III

Composiciones de corrientes gaseosa, kg/454 kg de producto

<u>Gas de eliminación a la atmósfera.</u>	<u>Gas no permeado</u>	<u>Gas permeado</u>
CO	11,8	10,68
		1,17

(continúa)

Tabla III (cont.)

	<u>Gas de eliminación a la atmósfera.</u>	<u>Gas no permeado</u>	<u>Gas permeado</u>	
	CO ₂	11,1	0,045	11,05
	H ₂	0,458	0,045	0,413
5	C ₂ H ₄	8,24	7,7	0,544
	C ₂ H ₆	0,725	0,653	0,072
	N ₂	0,96	0,82	0,14
	PrOH	0,33	--	--

EJEMPLO IV

10 Un procedimiento de síntesis de ácido acético se hace funcionar en condiciones de estado estacionario, con una descarga total de gas de eliminación a la atmósfera de 440 kg/h, y se determinó la composición del gas de eliminación a la atmósfera. Se determinaron las composiciones de

15 una corriente gaseosa rica en monóxido de carbono no permeada y de una corriente gaseosa de escape a la atmósfera permeada, basadas en cálculos por computadora. En este caso, el gas recuperado rico en CO se calienta a 160°C haciéndolo pasar a través de un cambiador de calor frente a 90 kg de vapor,

20 y después se lleva a uno de los dos lechos de carbono activado, de aproximadamente 0,53 metros cúbicos cada uno, para separar el ácido acético depositado, y regenerarlo. Los lechos se regeneran con gas no permeado calentado durante 12 horas, y después se enfrían con gas no permeado a 30°C durante 12 horas, regenerándose cada lecho en un ciclo de 24

25

5 horas. La unidad de separador de membrana comprende dos permeadores en paralelo, cada uno de 93 metros cuadrados de superficie, y que contienen las mismas membranas de fibra hueca descrita en el Ejemplo I. La composición del gas de eliminación a la atmósfera, el gas no permeado, el gas permeado y el gas recuperado calentado recirculado a una presión de 30,6 atmósferas desde los lechos de carbono, se expresan en la Tabla IV que sigue.

TABLA IV

Composiciones de los gases, kg/h

10

Gas de eliminación a la atmósfera	Gas no permeado, 27,2 atm.	Gas permeado 2,7 atm.	Gas recirculado, 30,6 atm.
H ₂	5,47	1,64	3,83
CO	383	345	38,3
CO ₂	13,6	3,18	10,42
N ₂	34,5	32,9	1,64
CH ₄	1,231	1,227	0,04
AcOH	1,81	---	---

15

20 Es evidente que sustancialmente todo el ácido acético que se había eliminado a la atmósfera previamente, puede recuperarse de los lechos de carbón regenerando los lechos por medio de la corriente gaseosa de monóxido de carbono calentada.

EJEMPLO V

25 Un procedimiento de síntesis de ácido acético se hace funcionar del mismo modo que en el Ejemplo II, con la

excepción de que la corriente gaseosa de eliminación a la atmósfera exenta de líquidos condensables y puesta en contacto con ácido acético bruto se depura con metanol líquido en una torre de depuración. El gas de eliminación a la atmósfera que sale del depurador sufre una reducción de presión de 28,2 atmósferas a 21,4 atmósferas. antes de ponerse en contacto con el permeador de membrana de fibra hueca que tiene una superficie de alrededor de 93 metros cuadrados. Las membranas de fibra hueca que comprende el permeador son del mismo tipo y composición general que la descrita en el Ejemplo I, con la excepción de que el diámetro interior es de alrededor de 120 micras, el diámetro exterior es de alrededor de 450 micras, y el espesor de pared de alrededor de 165 micras. Las composiciones aproximadas de la corriente gaseosa de eliminación a la atmósfera, la corriente gaseosa no permeada, y la corriente gaseosa permeada, determinadas por cálculos en computadora, se exponen en la Tabla V que sigue.

TABLA V

Composiciones de corrientes gaseosas, kg/h

	<u>Gas de eliminación a la atmósfera, 21,4 atm.</u>	<u>Gas no permeado, 21,1 atm.</u>	<u>Gas permeado, 1,2 atm.</u>
H ₂	1,96	0,04	1,92
CO	93,2	70,0	23,2
CO ₂	3,16	0,91	2,24
CH ₄	0,153	0,134	0,018

(continúa)

Tabla IV (cont.)

	Gas de eliminación a la atmósfera, 21,4 atm.	Gas no permeado, 21,1 atm.	Gas permeado, 1,2 atm.
N ₂	9,10	8,30	0,80
5 CH ₃ OH	0,159	0,014	0,145

Así pues, la depuración con metanol es también un modo útil de hacer a la corriente de gas de eliminación a la atmósfera no degradante para las membranas, cuando se evita la saturación con metanol en la corriente gaseosa depurada.

10

15

20

25

08109

REIVINDICACIONES

5

10

15

20

25

1ª.- Un procedimiento continuo, homogéneo y catalítico de carbonilación, en el que una corriente gaseosa mixta se retira del reactor de carbonilación, se separan líquidos condensables de la misma y dicha corriente gaseosa se elimina a la atmósfera, caracterizado por poner en contacto dicha corriente gaseosa retirada del reactor con una pluralidad de membranas de fibras huecas selectivamente permeables al hidrógeno en condiciones sustancialmente no degradantes de dichas membranas, que generan una corriente gaseosa no permeada de contenido de monóxido de carbono superior a dicha corriente gaseosa retirada del reactor, y una corriente gaseosa permeada de contenido de monóxido de carbono relativamente inferior a dicha corriente gaseosa retirada del reactor, y recircular dicha corriente gaseosa no permeada de contenido aumentado de monóxido de carbono a dicho reactor de carbonilación.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dichas condiciones comprenden separar dicho gas retirado del reactor del producto de carbonilación.

3^a.- Un procedimiento según la reivindicación 2^a, caracterizado porque dichas condiciones comprenden separar el halogenuro de alcohol de dicho gas retirado del reactor.

5 4^a.- Un procedimiento según la reivindicación 2^a, caracterizado porque dicho producto de carbonilación se adsorbe sobre un adsorbente sólido.

5^a.- Un procedimiento según la reivindicación 4^a, caracterizado porque dicho adsorbente sólido es carbono activado.

10 6^a.- Un procedimiento según la reivindicación 2^a, caracterizado porque dicho producto de carbonilación es absorbido sobre un adsorbente líquido.

15 7^a.- Un procedimiento según la reivindicación 6^a, caracterizado porque dicho adsorbente líquido es un alcohol o agua.

8^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque dicho producto de carbonilación en dicho gas retirado del reactor se separa, se recupera y se recircula a dicho procedimiento de carbonilación.

20 9^a.- Un procedimiento según la reivindicación 7^a, caracterizado porque dicho producto de carbonilación se recupera por adsorción sobre un adsorbente sólido, regenerándose dicho adsorbente sólido con al menos una parte de una corriente gaseosa de esencialmente monóxido de carbono, y

25



dicha corriente gaseosa de regeneración se recircula después al reactor de carbonilación.

5 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, caracterizado porque dicha corriente gaseosa de regeneración es una corriente de alimentación de monóxido de carbono.

11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, caracterizado porque dicha corriente gaseosa de regeneración es dicha corriente gaseosa no permeada.

10 12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, caracterizado porque el adsorbente sólido es carbono activado, sílice, bauxita o alúmina.

15 13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque dicho producto de carbonilación se recupera por absorción en un absorbente líquido, y al menos una parte de dicho absorbente líquido que contiene dicho producto de carbonilación se recircula a dicho procedimiento de carbonilación.

20 14ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho producto de carbonilación es ácido acético.

15ª.- UN PROCEDIMIENTO CONTINUO, HOMOGENEO Y CATALITICO DE CARBONILACION.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

25 Esta Memoria consta de cuarenta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

08109

VAL

Madrid, 16. NOV 1979

P.º, Fernando de Elzaburu
Por Poder.

POOR
QUALITY