



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0715083-0 B1

(22) Data do Depósito: 16/04/2007

(45) Data de Concessão: 06/12/2016



(54) Título: MÉTODO PARA A PURIFICAÇÃO DE UM ACÍDO ACÉTICO QUE CONTENHA UMA IMPUREZA REDUTORA DE PERMANGANATO

(51) Int.Cl.: C07C 51/487; C07C 53/08

(30) Prioridade Unionista: 04/08/2006 US 11/499,551

(73) Titular(es): LYONDELL CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.

(72) Inventor(es): WEI WANG; SHAO-HUA GUO

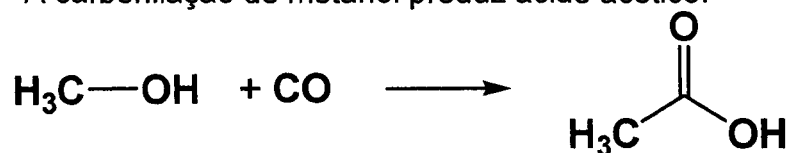
Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "MÉTODO PARA A PURIFICAÇÃO DE UM ÁCIDO ACÉTICO QUE CONTENHA UMA IMPUREZA REDUTORA DE PERMANGANATO".

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A invenção refere-se à purificação de ácido acético. Mais particularmente, a invenção refere-se à remoção de impurezas redutoras de permanganato de ácido acético.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

A carbonilação de metanol produz ácido acético:



10 Antes de 1970, o ácido acético era obtido usando-se catalisadores de cobalto. Um catalisador iodeto de ródio carbonila foi desenvolvido em 1970 pela Monsanto. O catalisador de ródio é consideravelmente mais ativo do que o catalisador de cobalto, o que permite menores pressão e temperatura da reação. Mais notavelmente ainda, o catalisador de ródio fornece se-

15 letividade em relação ao ácido acético.

Um problema com o processo original da Monsanto é que é necessária uma grande quantidade de água (em torno de 14%) para produzir hidrogênio no reator pela reação de deslocamento do gás de água ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$). A água e o hidrogênio são necessários para reagir

20 com Rh(III) precipitado e $[\text{RhI}_4(\text{CO})_2]^-$ inativo para regenerar o catalisador Rh(I) ativo. A grande quantidade de água aumenta a quantidade de iodeto de hidrogênio necessária, que é altamente corrosivo e leva a problemas de engenharia. Além disso, a remoção de uma grande quantidade de água do produto ácido acético é onerosa.

25 No final dos anos 70, Celanese modificou o processo da Monsanto pela adição do sal de iodeto de lítio à carbonilação. O sal de iodeto de lítio aumenta a estabilidade do catalisador pela minimização das reações colaterais que produzem espécies inativas de Rh(III) e portanto a quantidade de água necessária é reduzida. No entanto, a alta concentração de sal de

30 iodeto de lítio promove corrosão de rachadura por esforço dos reatores. A

lém disso, o uso de sais de iodeto aumenta as impurezas de iodeto no produto ácido acético.

No final dos anos 90, Lyondell Chemical Company (por seus predecessores) desenvolveram um novo sistema catalisador de carbonilação de ródio que não usa sal de iodeto. O sistema catalisador usa um óxido pentavalente do Grupo VA tal como o óxido de trifenilfosfina como um estabilizador para catalisador. O sistema catalisador de Lyondell não apenas reduz a quantidade de água necessária mas também aumenta a taxa de carbonilação e o rendimento do ácido acético. Ver a Patente U.S. N°. 5.817.869.

Um desafio que a indústria enfrenta ainda é que a diminuição da concentração de água na carbonilação do metanol resulta no aumento da formação de aldeídos e de outras impurezas redutoras do permanganato. Para certas aplicações o ácido acético deve ser aprovado pelo teste do tempo de permanganato. Portanto, foram feitos esforços para remover estas impurezas do produto ácido acético.

A Patente U.S. N°. 6.667.418 descreve um processo para a produção de ácido acético pela carbonilação catalítica de metanol para obter uma corrente do produto da reação que compreende ácido acético e uma quantidade mínima de acetaldeído. O teor de acetaldeído na corrente do produto da reação é reduzido por oxidação para converter pelo menos uma parte do acetaldeído na corrente a ácido acético ou ainda a CO_2 e H_2O . A corrente oxidada é então dirigida à seção de purificação, à seção de reação ou a ambas sendo que a concentração de acetaldeído é reduzida.

A Patente U.S. N°. 6.143.930 descreve um processo para a fabricação de ácido acético de alta pureza pela redução do acetaldeído proveniente de uma fase leve de uma corrente intermediária no processo da reação pelo emprego de um processo de destilação múltipla acoplado com uma extração opcional de acetaldeído. O processo de destilação envolve primeiro a destilação de uma fase leve para concentrar o acetaldeído e então a separação do mesmo em uma segunda torre de destilação. a segunda destilação serve para remover o acetaldeído da mistura de iodeto de metila, acetato de metila e metanol. Como uma terceira etapa opcional, a corrente destilada

duas vezes pode ser dirigida a um extrator para remover quaisquer quantidades restantes de iodeto de metila da corrente aquosa de acetaldeído para obter ácido acético como um produto final em uma pureza maior do que 99%.

5 A Patente U.S. N°. 5.783.731 descreve um processo para reduzir impurezas de carbonila em uma reação de carbonilação para a produção de ácido acético. A corrente de reciclagem de iodeto de metila, que é dirigida a um reator de carbonilação para a carbonilação do metanol ou do acetato de metila a ácido acético, é tratada para remover impurezas de aldeído pela
10 reação da corrente de iodeto de metila formada na reação com um composto amino aquoso que reage com os aldeídos para formar derivados nitrogenios solúveis em água, separando uma fase orgânica de iodeto de metila de uma fase aquosa de derivado e destilando a fase de iodeto de metila para remover as impurezas mais pesadas.

15 A Patente U.S. N°. 5.155.266 descreve um processo para melhorar o tempo de permanganato de ácido acético produzido pela baixa carbonilação em água de metanol em um meio de reação que compreende metanol, monóxido de carbono, desde 0,5% até 30% em peso de acetato de metila, desde 5% até 20% em peso de iodeto de metila, desde 20% até 20%
20 em peso de iodeto de metal alcalino solúvel e um catalisador de ródio promovido por halogênio na presença de menos do que 14% em peso de água. O processo compreende o contato do dito ácido com ozônio na presença de um catalisador de oxidação.

Todos os processos conhecidos acima são necessariamente
25 realizados em um processo de produção integrado de ácido acético. Eles requerem o uso de um equipamento para destilação complicado e de agentes oxidantes tais como peróxidos e ozônio. Portanto, estes processos não são adequados para o pós-tratamento do produto ácido acético que foi obtido.

30 É necessário um novo processo para a remoção de aldeído e de outras impurezas redutoras de permanganato do produto ácido acético. Teoricamente, o processo podia ser realizado conveniente e eficazmente.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A invenção é um processo para a purificação de produto ácido acético. O processo compreende o contato de um produto ácido acético que contém uma impureza redutora de permanganato com ácido peracético e um gás que contenha oxigênio. Foi descoberto surpreendentemente que a coexistência de ácido peracético e oxigênio melhora significativamente a purificação. O processo é eficaz mesmo a uma baixa concentração de ácido peracético e a uma temperatura ambiente. O ácido peracético oxida as impurezas redutoras de permanganato. Por exemplo, o ácido peracético reage com o acetaldeído e forma o ácido acético. O processo da invenção é adequado para o pós-tratamento do produto ácido acético porque ele pode ser realizado sob condições brandas tais como em recipientes para armazenagem e não introduz impurezas estranhas que podem requerer separação adicional.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O ácido acético é comumente produzido por carbonilação do metanol. A reação de carbonilação é realizada na presença de um catalisador de carbonilação tal como o catalisador de ródio e catalisador de irídio. As impurezas redutoras de permanganato tais como cetonas, aldeídos e olefinas são formadas durante a carbonilação. Por "olefinas" entendem-se compostos que contêm duplas ligações C=C. Por exemplo, o ácido acético pode ser reduzido por hidrogênio na presença de monóxido de carbono e catalisador de ródio para formar o acetaldeído. O acetaldeído também pode ser formado pela hidrogenólise do intermediário ródio-acila. Uma condensação de aldol de acetaldeído produz crotonaldeído. Através de sua dupla ligação C=C, o crotonaldeído pode continuar a reagir e formar butiraldeído e crotonaldeído de 2-etila.

O ponto de ebulição de acetaldeído é de 21°C, enquanto que o ponto de ebulição do ácido acético é de 118°C. O acetaldeído é assim relativamente fácil de se separar do ácido acético por destilação. O crotonaldeído tem um ponto de ebulição de 101°C e é relativamente difícil de ser removido do ácido acético. Além disso, as impurezas de aldeído são formadas não apenas durante a reação de carbonilação mas também durante a desti-

lação de ácido acético. Portanto, os produtos de ácido acético frequentemente não são isentos de impurezas de aldeído. Os processos da técnica anterior se concentraram na remoção do acetaldeído durante o processo de produção de ácido acético. Ao contrário, o processo da invenção é particularmente útil para remover o crotonaldeído depois de produzido o produto ácido acético.

O processo da invenção compreende o contato de um produto ácido acético que contém uma impureza redutora de permanganato com ácido peracético e um gás contendo oxigênio. Foi descoberto surpreendentemente que a coexistência de ácido peracético e um gás contendo oxigênio torna a remoção das impurezas redutoras de permanganato muito mais eficientes do que o uso do ácido peracético apenas. A alta eficiência do processo da invenção torna possível remover as impurezas de permanganato do ácido acético sob condições brandas.

De preferência, o processo da invenção é realizado a uma temperatura abaixo do ponto de ebulição do ácido acético (118°C). Mais preferivelmente, o processo da invenção é realizado a uma temperatura inferior ou igual a 65°C. Mais preferivelmente ainda, o processo da invenção é realizado a uma temperatura inferior ou igual a 45°C. Uma vantagem da invenção é que o processo pode ser realizado a uma temperatura ambiente (por exemplo, 15° - 35°C). Ele pode ser realizado em um recipiente para armazenagem.

Como discutido acima, o processo da invenção é particularmente adequado para pós tratamento do produto ácido acético, embora este possa também ser realizado em qualquer estágio do processo de produção de ácido acético. Por exemplo, ele pode ser realizado nas chamadas "destilação de produtos leves," "destilação com secagem" ou "destilação de produtos pesados". A destilação de produtos leves é uma destilação que separa os produtos leves tais como o acetato de metila e o iodeto de metila do produto ácido acético. A destilação com secagem é uma destilação que separa a água do produto ácido acético da destilação de produtos leves. A destilação de produtos pesados é uma destilação que separa as impurezas pesa-

das tal como o ácido propiônico do produto ácido acético da destilação com secagem. O processo da invenção pode ser realizado na chamada destilação "combinada". Uma destilação combinada é uma destilação que combina a destilação de produtos leves e a destilação com secagem em uma única
5 coluna.

O gás que contém oxigênio adequado inclui oxigênio, ar e misturas de oxigênio com um gás interno tais como dióxido de carbono e nitrogênio. O ar é particularmente preferido. De preferência, o gás que contém oxigênio é borbulhado através do produto ácido acético durante o tratamento.
10 Alternativamente, o ácido acético pode ser saturado com o gás que contém oxigênio e o ácido peracético é então adicionado ao ácido acético.

O ácido peracético pode estar puro ou em solução. De preferência, o ácido peracético é uma solução aquosa ou uma solução em ácido acético. Quando o ácido peracético estiver em uma solução aquosa, é preferida
15 uma alta concentração de ácido peracético. O ácido peracético oxida as impurezas redutoras de permanganato e o ácido peracético é reduzido a ácido acético. Assim, uma vantagem da invenção é que não sejam necessariamente introduzidas impurezas estranhas ao produto ácido acético pelo tratamento.

20 A quantidade de ácido peracético usada depende da natureza e da concentração das impurezas redutoras de permanganato. De preferência, o ácido peracético é usado em uma quantidade dentro da faixa de desde aproximadamente 0,1 até aproximadamente 1.000 equivalentes por equivalente das impurezas redutoras de permanganato. Mais preferivelmente, o
25 ácido peracético é usado em uma quantidade dentro da faixa de desde 0,1 até aproximadamente 10 equivalentes por equivalente das impurezas redutoras de permanganato. Mais preferivelmente ainda, o ácido peracético é usado em uma quantidade dentro da faixa de 0,5 até 5,0 equivalentes por equivalente das impurezas redutoras de permanganato. Uma vantagem da
30 invenção é que o ácido peracético pode ser usado em menos do que ou igual a um equivalente por equivalente das impurezas redutoras de permanganato de modo que nenhuma quantidade significativa de ácido peracético

permaneça no produto ácido acético tratado. Um "equivalente das impurezas redutoras de permanganato" significa o número de moles de ácido peracético teoricamente necessário para reagir com um mol da impureza redutora de permanganato. Por exemplo, um mol de acetaldeído necessita um mol de ácido peracético para ser oxidado; enquanto que um mol de crotonaldeído necessita de cinco moles de ácido peracético para ser completamente oxidado.

Os exemplos a seguir ilustram simplesmente a invenção. Os peritos na técnica irão reconhecer muitas variações que estão dentro do espírito da invenção e do âmbito das reivindicações.

Teste de Tempo do Permanganato

Uma solução de permanganato de potássio é adicionada à amostra de ácido acético para descobrir agentes redutores tal como acetaldeído na amostra pelo tempo para descolorar alguma cor rósea de permanganato de potássio. É usada uma solução de permanganato padrão como referência para determinar o ponto final. O teste é realizado a $15 \pm 0,5^\circ \text{C}$. A concentração de solução de permanganato de potássio é de 1,0 g/L. A amostra do teste é preparada por misturação de 5 mL de amostra de ácido acético, 15 mL de água destilada e 1 mL de solução de permanganato de potássio (1,0 g/L) em um tubo para comparação de cor. O tubo de ensaio é colocado em um banho-maria com termostato que é controlado a $15 \pm 0,5^\circ \text{C}$. A solução padrão de referência preparada por misturação de 0,8 mL de solução de permanganato de potássio e 20 mL de água também é colocada no banho-maria com termostato. A cor da amostra do teste é comparada em relação à solução padrão de referência. Se não houver diferença de cor entre a amostra do teste e a solução padrão de referência em 2 horas a 15°C , o ácido acético é aprovado no teste; se houver algum descoramento da cor rósea comparado com a solução padrão de referência, a amostra de ácido acético é reprovada no teste.

EXEMPLO 1

Tratamento com Ácido Peracético e Ar

Duzentos gramas de ácido acético contendo 10 ppm de acetal-

deído são misturados com 0,0432 grama de solução de ácido peracético em ácido acético (32%, produto da Aldrich) em um recipiente de vidro. A proporção molar de ácido peracético para acetaldeído é de 4:1. A mistura é borbulhada com ar durante 15 minutos e então selada. O tratamento é realizado à temperatura ambiente (em torno de 20°C). A amostra é testada pelo Teste de Tempo no Permanganato descrito acima periodicamente. Depois de 2 dias de tratamento, a amostra é aprovada no teste.

EXEMPLO 2

Tratamento com Ácido Peracético e Ar

Duzentos gramas de ácido acético contendo 10 ppm de acetaldeído são misturados com 0,0108 grama de solução de ácido peracético em ácido acético (32%, produto da Aldrich) em um recipiente de vidro. A proporção molar de ácido peracético para acetaldeído é de 1:1. A mistura é borbulhada com ar durante 15 minutos e então selada. O tratamento é realizado à temperatura ambiente (em torno de 20°C). Depois de 5 dias de tratamento, a amostra é aprovada no teste.

EXEMPLO 3

Tratamento com Ácido Peracético e Ar

Quatrocentos gramas de ácido acético contendo 10 ppm de acetaldeído são misturados com 0,0108 grama de solução de ácido peracético em ácido acético (32%) em um recipiente de vidro. A proporção molar de ácido peracético para acetaldeído é de 0,5:1. A mistura é borbulhada com ar durante 15 minutos e então selada. O tratamento é realizado à temperatura ambiente (em torno de 20°C). Depois de 5 dias de tratamento, a amostra é aprovada no Teste do Tempo de Permanganato.

EXEMPLO COMPARATIVO 4

Tratamento Somente com Ácido Peracético

Duzentos gramas de ácido acético contendo 10 ppm de acetaldeído são misturados com 0,0108 grama de solução de ácido peracético em ácido acético (32%) em um recipiente de vidro. A proporção molar de ácido peracético para acetaldeído é de 4:1. O tratamento é realizado à temperatura ambiente (em torno de 20°C). A amostra ainda é reprovada no Teste de

Tempo de Permanganato depois de 6 dias de tratamento.

EXEMPLO COMPARATIVO 5

Tratamento Somente com Ácido Peracético

- Quatrocentos gramas de ácido acético contendo 10 ppm de acetaldéido são misturados com 0,0108 grama de solução de ácido peracético em ácido acético (32%) em um recipiente de vidro. A proporção molar de ácido peracético para acetaldéido é de 0,5:1. O tratamento é realizado à temperatura ambiente (em torno de 20°C). A amostra de tratamento ainda é reprovada no Teste de Tempo de Permanganato depois de 6 dias de tratamento.

EXEMPLO COMPARATIVO 6

Tratamento Somente com Ar

- Duzentos gramas de ácido acético contendo 10 ppm de acetaldéido são adicionados a um recipiente de vidro. O ácido acético é borbulhado com ar durante 15 minutos e então o recipiente é selado. O tratamento é realizado à temperatura ambiente (em torno de 20°C). A amostra ainda é reprovada no Teste de Tempo de Permanganato depois de 6 dias de tratamento.

EXEMPLO COMPARATIVO 7

- 20 Tratamento com Peróxido de Hidrogênio e Ar

- Quatrocentos gramas de ácido acético contendo 10 ppm de acetaldéido são misturados com 0,0412 grama de solução aquosa de peróxido de hidrogênio (30%, produto da Aldrich) em um recipiente de vidro. A proporção molar de peróxido de hidrogênio para acetaldéido é de 4:1. A mistura é borbulhada com ar durante 15 minutos e então selada. O tratamento é realizada à temperatura ambiente (em torno de 20°C). A amostra ainda é reprovada no Teste de Tempo de Permanganato depois de 6 dias de tratamento.

TABELA 1Sumário dos Resultados do Tratamento

Nº. do Exemplo	Proces- so de Trata- mento	Ácido peracé- tico /acetaldeí- do(proporção molar)	H ₂ O ₂ / Acetaldeído (proporção molar)	Tempo de Tratamento (dia)	Resultados do Teste de Tempo de Permangana- to
1	Ácido peracé- tico e ar	4:1	-	2	aprovado
2	Ácido peracé- tico e ar	1:1	-	5	aprovado
3	Ácido peracé- tico e ar	0,5:1	-	5	aprovado
C4	Ácido peracé- tico	4:1	-	6	reprovado
C5	Somen- te Ácido peracé- tico	0,5:1	-	6	reprovado
C6	Somen- te Ar	-	-	6	reprovado
C7	H ₂ O ₂ e ar	-	4:1	6	reprovado

REIVINDICAÇÕES

- 5 1. Método para a purificação de um ácido acético que contenha uma impureza redutora de permanganato, caracterizado pelo fato de que consiste essencialmente do contato do ácido acético com ácido peracético e ar.
2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a impureza redutora de permanganato é selecionada do grupo que consiste em cetonas, aldeídos, olefinas, e misturas dos mesmos.
- 10 3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a impureza redutora de permanganato é um aldeído.
4. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o aldeído é selecionado do grupo que consiste em acetaldeído, crotonaldeído, butiraldeído, 2-etilcrotonaldeído, 2-etilbutiraldeído, e misturas dos mesmos.
- 15 5. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a impureza redutora de permanganato é crotonaldeído.
6. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a atmosfera é o ar.
7. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo
- 20 fato de que o produto ácido acético é misturado com ácido peracético e ar e então borbulhado através da mistura.
8. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o produto ácido acético é saturado com ar e é então misturado com ácido peracético.
- 25 9. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido acético é posto em contato com o ácido peracético e ar a uma temperatura mais baixa do que 118° C.
10. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido acético é posto em contato com o ácido peracético e ar a
- 30 uma temperatura de 65° C ou mais baixa.
11. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido acético é posto em contato com o ácido peracético e ar a

uma temperatura de 45° C ou mais baixa.

12. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que é realizado em um recipiente para armazenagem para o produto ácido acético.

5 13. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido peracético está presente em uma quantidade dentro da faixa de 0,1 até 1.000 equivalentes por equivalente da impureza redutora de permanganato.

10 14. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido peracético está presente em uma quantidade dentro da faixa de 0,1 até 10 equivalentes por equivalente da impureza redutora de permanganato.

15 15. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido peracético está presente em uma quantidade dentro da faixa de 0,5 a 5 equivalentes por equivalente da impureza redutora de permanganato.

20 16. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido peracético está presente em uma quantidade dentro da faixa de 0,5 a 1 equivalente por equivalente da impureza redutora de permanganato.