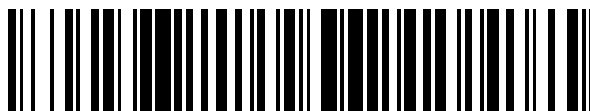


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 950 933**

51 Int. Cl.:

C07C 303/44 (2006.01)

C07C 309/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.04.2020** **PCT/EP2020/060372**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2020** **WO20212299**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2020** **E 20716845 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2023** **EP 3956302**

54 Título: **Procedimiento de producción de ácido metanosulfónico anhidro a partir de metano y SO₃**

30 Prioridad:

18.04.2019 EP 19170171

24.05.2019 EP 19176382

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

16.10.2023

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)

Carl-Bosch-Strasse 38

67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

BORGMEIER, FRIEDER;

PIEPENBREIER, FRANK y

KEMPTER, ANDREAS

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 950 933 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de ácido metanosulfónico anhidro a partir de metano y SO₃

La presente invención se refiere a un proceso para la fabricación de ácido metanosulfónico anhidro ("methanesulfonic acid", MSA) y al ácido metanosulfónico fabricado mediante dicho proceso y sus usos.

5 El ácido metanosulfónico (H₃CSO₃H, MSA), al igual que otros ácidos alcanosulfónicos, es un ácido orgánico fuerte que se utiliza para muchos procesos diferentes, por ejemplo, para procesos de galvanoplastia, en procesos químicos o en aplicaciones de limpieza o, por ejemplo, en la industria de semiconductores o como eliminador de óxido e incrustaciones.

10 Una alta pureza del ácido metanosulfónico es crucial para muchas aplicaciones. Al mismo tiempo, la demanda de energía, el impacto ambiental y el coste de inversión deben ser lo más bajos posible para que el proceso sea competitivo.

15 Un enfoque reciente y muy prometedor describe la producción de MSA mediante la reacción de metano y SO₃ (por ejemplo, documento WO 2004/041399, documento WO 2015/071455). Los datos publicados muestran que en el transcurso de la síntesis se forman una serie de productos secundarios que aumentan el trabajo para purificar el MSA anhidro y, en consecuencia, hacen que dicho proceso resulte ineficaz y caro.

El documento WO 2004/041399 describe un procedimiento para convertir el metano en un derivado oxigenado, por ejemplo, en MSA. La síntesis de MSA se consigue en altos rendimientos. En cuanto a la selectividad de la reacción, se afirma que "el proceso sólo genera cantidades muy pequeñas de subproductos" y "en la mayoría de los casos, el MSA fue el único producto que se encontró en la fase líquida".

20 En la sección de ejemplos se indica que las muestras se analizaron por RMN de ¹H (producto líquido) y por cromatografía de gases. Antes del análisis, el producto de reacción líquido se diluyó con agua. No se facilitan los resultados de los análisis de RMN ni de GC más allá de la información de que no se detectó dióxido de carbono en la fase gaseosa. El documento WO 2004/041399 no da ninguna indicación sobre cómo purificar el MSA. El mismo autor también destaca la ausencia de cantidades significativas de subproductos tras la síntesis también cuando se utiliza dimetilsulfonilperóxido (DMSP) como iniciador de radicales en el documento WO 2007/136425. El único subproducto potencial mencionado es el ácido sulfúrico, pero su cantidad no se cuantifica en ninguna parte. Una vez más, no se da ninguna indicación acerca de la purificación del MSA.

30 El documento WO 2015/071455 describe un compuesto alquilsulfonilperóxido que se utiliza como iniciador de radicales en la producción de MSA a partir de metano y SO₃, y un procedimiento para producir un ácido alcanosulfónico a partir de un alcano y SO₃, en especial MSA a partir de metano y SO₃, utilizando este iniciador. Se menciona que la purificación del producto bruto puede procesarse, por ejemplo, mediante extracción, cristalización, destilación o cromatografía. Un procedimiento preferido para purificar el MSA bruto es la destilación. Sin embargo, no se da ninguna información sobre cómo se lleva la mezcla de reacción a la destilación, cómo puede ser esa configuración de destilación y qué condiciones de ejecución podrían aplicarse.

35 El documento WO 2018/146153 del mismo solicitante describe la misma reacción, pero de nuevo no se proporciona información sobre si se formó algún subproducto y, en caso afirmativo, en qué concentración. Se propone la purificación del MSA bruto por destilación, pero no se da ninguna información sobre cómo se transporta la mezcla de reacción a la destilación, cómo puede ser esa configuración de destilación y qué condiciones de ejecución podrían aplicarse.

40 En su artículo "Environmental assessment of alternative MSA production using direct activation of methane" (Journal of Cleaner Production, 202 (2018), págs. 1179-1191), S. Kappenthuler *et al.* indican que, tras la liberación de la presión de síntesis, el exceso de SO₃ se trata con agua para crear ácido sulfúrico antes de la destilación. La destilación produce MSA (un 99,5 % puro) y una mezcla de ácido sulfúrico y MSA con una proporción de 80/20. Sin embargo, la publicación no ofrece más información sobre los productos secundarios, la configuración de la purificación y las condiciones de ejecución.

45 El documento WO 2018/208701 reivindica un proceso para recuperar ácido metanosulfónico anhidro, en forma purificada, a partir de una corriente de alimentación compuesta por hidrocarburo, ácido metanosulfónico y SO₃. La etapa crucial de este proceso es, en primer lugar, liberar la presión de la síntesis y, a continuación, poner en contacto la corriente de alimentación que va a introducirse en la destilación con un aditivo reactivo capaz de reaccionar con el SO₃ para eliminar el SO₃ de la corriente de alimentación antes de la destilación y convertirlo en un producto de reacción que tiene un punto de ebullición superior al punto de ebullición del trióxido de azufre. Si el agua es el aditivo reactivo, se formará ácido sulfúrico. No hay ninguna indicación o pista en dicha publicación para invertir el orden de las etapas de reacción o de purificación.

55 Aunque la adición de un aditivo reactivo simplifica la destilación, se requiere un trabajo significativo para separar el metano, que se produce en forma gaseosa desde la mezcla de síntesis tras la liberación de la presión, a partir de los

compuestos ácidos, concretamente el SO₃, por ejemplo, en una torre de lavado utilizando una solución de sosa cáustica para el lavado.

Los subproductos potenciales de la reacción de metano y SO₃ al utilizar ácido de Marshall como iniciador se describen en el documento US 2006/0100458. Los autores logran unas selectividades al MSA en el líquido de más del 99 % con menos del 1 % de los siguientes componentes combinados: CH₃OS(O₂)OH (metilbisulfato), (CH₃O)₂SO₂ (dimetilsulfato), CH₃S(O₂)OCH₃ (metilmetanosulfonato) y CH₂(S(O₂)OH)₂ (ácido metanodisulfónico).

Para la etapa de purificación por destilación de MSA, que se forma por la reacción de metano y SO₃ al utilizar una mezcla que contiene ácido de Marshall como iniciador, el documento WO 2018/219726 describe la formación de los siguientes subproductos en el proceso de destilación: CH₂(S(O₂)OH)₂ (ácido metanodisulfónico), CH₃OS(O₂)OH (metilbisulfato) y CH₃S(O₂)OCH₃ (metilmetanosulfonato). Además, la corriente de alimentación hacia la destilación en los ejemplos comprende CH₃S(O₂)O(O₂)SCH₃ (anhídrido del ácido metanosulfónico), que podría formarse por reacción del MSA y SO₃ en la etapa de síntesis, dando lugar a anhídrido de MSA y ácido sulfúrico.

El SO₃ en presencia de MSA favorece la formación de productos secundarios a temperaturas más elevadas, por ejemplo, metilbisulfito, MSAA, etc.

En consecuencia, existe una fuerte necesidad de un proceso mejorado para proporcionar MSA anhidro a partir de composiciones que comprenden SO₃ de una manera eficaz y con alta pureza.

Sorprendentemente, los inventores han descubierto ahora un proceso que supera las deficiencias de la técnica anterior y resuelve al menos algunos de los problemas mencionados.

Así pues, la invención se refiere, entre otras cuestiones, a un proceso para proporcionar MSA anhidro a partir de composiciones que comprenden SO₃ de una manera eficaz y con alta pureza.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es un proceso para proporcionar ácido metanosulfónico anhidro (MSA), preferentemente con alta pureza, a partir de composiciones que comprenden SO₃, que incluye una configuración de reacción que comprende las siguientes etapas:

A. generar una primera corriente de MSA ("corriente A") que, aparte del MSA, sigue comprendiendo SO₃ y metano a presión;

B. añadir a esta corriente de MSA bajo presión, por ejemplo, mediante mezclado, un agente reactivo capaz de reaccionar con SO₃, en el que el agente reactivo comprende agua, en condiciones eficaces para provocar la reacción del SO₃ con este agente reactivo para producir un producto de reacción pesado que tiene un punto de ebullición superior al punto de ebullición del MSA, generando así una corriente B;

C. separar esta corriente para obtener una corriente ligera que comprende hidrocarburos y una corriente pesada que comprende MSA y un producto de reacción pesado que tiene un punto de ebullición superior al punto de ebullición del MSA;

y D. separar la corriente pesada por destilación para producir una corriente de destilado que consiste fundamentalmente en MSA y una corriente de residuos que comprende el producto pesado.

En el contexto de la presente invención, en lugar del ácido metanosulfónico (MSA), pueden utilizarse otros ácidos alcanosulfónicos, tales como, por ejemplo, el ácido etanosulfónico, solo o en combinación con ácido metanosulfónico.

En aras de la claridad, debe mencionarse además que, en el proceso de la invención, las etapas A a D se realizan en la secuencia indicada por las letras, es decir, primero se lleva a cabo la etapa A, luego la etapa B, luego la etapa C, seguida de la etapa D.

Así, un aspecto de la invención proporciona un proceso que incluye una configuración de reacción y:

A. generar una primera corriente de MSA ("corriente A") que, aparte del MSA, sigue comprendiendo SO₃ y metano a presión;

B. añadir a esta corriente de MSA bajo presión, por ejemplo, mediante mezclado, un agente reactivo capaz de reaccionar con SO₃, en el que el agente reactivo comprende agua, en condiciones eficaces para provocar la reacción del SO₃ con este agente reactivo para producir un producto de reacción pesado que tiene un punto de ebullición superior al punto de ebullición del MSA, generando así una corriente B;

C. separar esta corriente para obtener una corriente ligera que comprende hidrocarburos y una corriente pesada que comprende MSA y un producto de reacción pesado que tiene un punto de ebullición superior al punto de ebullición del MSA;

y D. separar la corriente pesada por destilación para producir una corriente de destilado que consiste fundamentalmente en MSA y una corriente de residuos que comprende el producto pesado.

Este proceso tiene la ventaja de que la corriente ligera que comprende hidrocarburos generada en la etapa C está básicamente exenta de SO₃ y, por lo tanto, permite el uso directo de los hidrocarburos para diversos fines, por ejemplo, para generar energía mediante incineración, o para reciclar los hidrocarburos al proceso con tareas de purificación significativamente reducidos, o incluso haciendo que sea completamente obsoleta la purificación de la corriente que comprende hidrocarburos para su uso posterior. Al mismo tiempo, esta forma de llevar a cabo el proceso para la fabricación de MSA anhidro reduce el riesgo de reacciones secundarias del SO₃ en la etapa D de la destilación, simplifica la complejidad de la destilación y reduce, si no elimina totalmente, la cantidad de SO₃ que atraviesa la destilación sin separarse del producto final de MSA anhidro.

Así, el proceso de la invención proporciona una manera muy eficaz de producir MSA con alta pureza y, al mismo tiempo, permite reducir significativamente el trabajo (o bien lo obvia) de llevar a cabo etapas adicionales de purificación para las corrientes generadas en el transcurso del proceso.

Otros aspectos de la invención comprenden lo siguiente:

La corriente A puede generarse en un proceso consistente en al menos:

i. una etapa para producir un iniciador para la reacción de SO₃ y metano,

ii. una etapa para hacer reaccionar SO₃ y metano en presencia del iniciador generado en la etapa anterior i., opcionalmente en un disolvente que contenga MSA y/o ácido sulfúrico y/o una corriente de reciclado procedente del fondo de la columna o conjunto de columnas de destilación de la etapa D.

Por tanto, la corriente A contiene MSA, metano sin reaccionar y SO₃ sin reaccionar. Además, puede contener uno o más compuestos seleccionados de la lista de ácido sulfúrico, anhídrido del ácido metanosulfónico (MSAA), metilmetanosulfonato (MMS), metilbisulfito, iniciador sin reaccionar o modificado (es decir, peróxidos), ácido polisulfúrico, etc. La corriente A se genera normalmente en un reactor o en una cascada de reactores que funcionan a una temperatura comprendida entre 0 °C y 130 °C y a una presión comprendida entre 20 y 150 bares.

En una realización preferida, las temperaturas para generar la corriente A en un reactor o en una cascada de reactores están comprendidas entre 20 °C y 90 °C, y más preferentemente entre 30 °C y 70 °C, o cualquier temperatura intermedia.

En una realización preferida, las presiones para generar la corriente A en un reactor o en una cascada de reactores están comprendidas entre 40 y 120 bares, más preferentemente entre 50 y 100 bares.

El iniciador puede sintetizarse por reacción de ácido sulfúrico u óleum o MSA o mezclas de los mismos con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno. Opcionalmente, esta mezcla puede contener MSAA como captador de agua y/o una corriente de reciclado procedente de la destilación en la etapa D. Opcionalmente, podría utilizarse una solución de peróxido de hidrógeno como iniciador directamente e introducirse en la etapa ii o en una de las corrientes de alimentación de la etapa ii, por ejemplo, en el SO₃ o en la corriente de reciclado procedente de la destilación (etapa D). El iniciador se sintetiza generalmente a temperaturas entre -5 °C y 50 °C, preferentemente entre 0 °C y 30 °C, en especial preferentemente entre 3 °C y 20 °C. La presión en la síntesis del iniciador suele estar entre 0,8 y 100 bares, preferentemente entre 0,9 y 50 bares o 0,9 y 20 bares. La presión también puede estar en el intervalo de la presión normal (aproximadamente 1 bar).

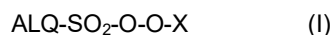
El metano puede estar en forma pura si está disponible. Las fuentes primarias de metano pueden ser el gas natural, el GNL, el biogás, el vapor de craqueo, etc. Sin embargo, estas fuentes suelen tener una pureza de metano que no es adecuada para el proceso de la invención. En tal caso, es necesario purificar el metano, por ejemplo, mediante una unidad de absorción de oscilación de presión u otras técnicas descritas en la bibliografía. Las impurezas habituales del metano, dependiendo de su fuente, comprenden hidrocarburos superiores saturados o insaturados, tanto lineales como ramificados, por ejemplo, etano, propano, i-butano, etileno, etc.

Otras impurezas potenciales comprenden CO, CO₂, hidrógeno, nitrógeno, gases nobles, por ejemplo, argón, hidrogenosulfuro, etc.

El SO₃ puede introducirse en el proceso tomado del óleum como portador de SO₃ o puede tomarse en su forma pura, por ejemplo, condensado de la corriente de una unidad clásica de generación de SO₃ o ácido sulfúrico. Si se utiliza óleum como fuente de SO₃, resulta ventajoso destilar el SO₃ puro del óleum, lo cual deja un óleum parcialmente depurado con una concentración de SO₃ más baja. Si se añade el propio óleum a la reacción, aumenta el contenido de ácido sulfúrico en el proceso y este ácido sulfúrico adicional se añade al volumen de purga que debe tratarse al salir del proceso, por ejemplo, mediante neutralización. Cuando se utiliza el óleum, el óleum depurado se devuelve normalmente a una unidad de generación de ácido sulfúrico u óleum y el contenido de SO₃ del óleum vuelve a aumentar. En este sentido, el óleum experimenta un ciclo de depuración y enriquecimiento de SO₃. Dependiendo de su origen, el SO₃ puede contener impurezas, tales como SO₂, oxígeno, nitrógeno, CO₂ y otras. El contenido de estas impurezas debe ser inferior al 5 %, preferentemente inferior al 3 %, inferior al 2 %, inferior al 1 % o al 0,5 % o al 0,1 %.

El SO₃ puede no estar presente como tal. Si el SO₃ y el ácido sulfúrico están presentes en una solución, reaccionan inmediatamente entre sí formando ácido disulfúrico. Así, en condiciones que permitan la formación de ácido alcanosulfónico, por ejemplo, ácido metanosulfónico, a partir de un alcano (hidrocarburo), por ejemplo, metano, y SO₃, el SO₃ libre apenas estará presente en la mezcla de reacción, pero siempre estará presente en forma de ácido disulfúrico o un ácido alquildisulfúrico correspondiente, por ejemplo, CH₃-SO₂-O-SO₃H. Si a continuación se menciona el ácido disulfúrico, esto significa siempre también el correspondiente ácido alquildisulfúrico. Sin embargo, en presencia de agua, el ácido disulfúrico reacciona con el agua para formar ácido sulfúrico (por ejemplo, en la etapa B).

En una realización, el procedimiento de producción del ácido alcanosulfónico (en especial ácido metanosulfónico), que es la base para proporcionar una mezcla de reacción en la etapa A, es un procedimiento como el divulgado en el documento WO 2018/096138 A1. Así, en una primera etapa, el ácido alcanosulfónico (por ejemplo, ácido metanosulfónico) y el peróxido de hidrógeno se hacen reaccionar entre sí para formar un compuesto según la siguiente fórmula (I):



en la que ALQ es un grupo alquilo ramificado o no ramificado, en especial un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, isobutilo, o un grupo alquilo superior, en el que el grupo alquilo puede estar opcionalmente halogenado, y X = hidrógeno, zinc, aluminio, un metal alcalino o alcalinotérreo. Este compuesto según la fórmula (I) se suministra entonces en un reactor junto con trióxido de azufre y el alcano. Debido a la adición del alcano (en especial, metano), se establece una presión dentro de un intervalo de 1 a 200 bares, preferentemente entre 40 y 120 bares. La mezcla de reacción se encuentra dentro de un reactor de alta presión y la temperatura se controla para que esté dentro de un intervalo de 0 °C a 100 °C, preferentemente entre 0 °C y 30 °C.

Etapa B

En un aspecto, el agente reactivo añadido en la etapa B no sólo reacciona con el SO₃, sino que también convierte compuestos hidrolizables en esta corriente para reducir aún más la complejidad de la corriente B para su procesamiento, tal como se describe en las etapas C y D.

El agente reactivo comprende agua.

En una realización, el aditivo reactivo es agua y el producto de reacción pesado que tiene un punto de ebullición superior al punto de ebullición del MSA es ácido sulfúrico. Entre los compuestos hidrolizables que reaccionan con agua se encuentran, por ejemplo, el MSAA (que se convierte en dos moles de MSA al reaccionar con agua), el MMS (que se convierte en un mol de MSA y un mol de metanol), el ácido polisulfúrico, tal como, por ejemplo, el ácido disulfúrico (que se convierte en ácido sulfúrico), etc.

En una realización, el aditivo reactivo se añade en una cantidad subestequiométrica, estequiométrica o sobreestequiométrica con respecto a la cantidad molar de SO₃ en la corriente A. Se prefiere añadir el reactivo en cantidades equimolares o con exceso molar con respecto al SO₃. El exceso molar puede ser del +2 % sobre una base molar con relación al SO₃ en la corriente A, o del +5 %, del +10 %, del +20 %, del +50 %, del +100 % o superior al 100 % sobre una base molar con relación al SO₃ en la corriente A. Lo más preferido es la adición estequiométrica de agua con relación a la cantidad molar de SO₃ en la corriente A o un pequeño exceso.

En una realización, el aditivo reactivo se añade en una cantidad subestequiométrica, estequiométrica o sobreestequiométrica con respecto a la cantidad molar total de SO₃ y los compuestos hidrolizables en la corriente A. Se prefiere añadir el reactivo en cantidades estequiométricas o con exceso molar con respecto a la cantidad molar total de SO₃ y los compuestos hidrolizables en la corriente A. El exceso molar puede ser del +2 % sobre una base molar con relación al total de SO₃ y los compuestos hidrolizables en la corriente A, o del +5 %, del +10 %, del +20 %, del +50 %, del +100 % o superior al 100 % sobre una base molar con relación al total de SO₃ y los compuestos hidrolizables en la corriente A. Lo más preferido es la adición estequiométrica de agua con relación a la cantidad molar total de SO₃ y los compuestos hidrolizables en la corriente A o un pequeño exceso.

En una realización, si se utiliza agua como agente reactivo, el agua debe tener una pureza suficiente para el proceso, de modo que no se introduzcan nuevas impurezas en el proceso que serían intolerables para el funcionamiento del proceso o la calidad del producto. El agua con una pureza suficiente puede ser, por ejemplo, agua desmineralizada, agua potable, condensado de vapor, etc.

En una realización, el agente reactivo es al menos un compuesto seleccionado del grupo de alcoholes, éteres, alquilbencenos y alfa-olefinas.

En una realización, la adición del agente reactivo en la etapa B se lleva a cabo mezclando el agente reactivo en la corriente del proceso utilizando una configuración adecuada, tal como una mezcla estática, una conexión simple de dos tuberías, un recipiente especializado (con o sin agitador), un tambor mezclador, una boquilla, una boquilla de chorro, un intercambiador de calor o cualquier otro medio adecuado para un mezclado completo. El mezclado puede ser un proceso rápido o lento.

- En una realización, la etapa B puede llevarse a cabo a la misma temperatura a la que la corriente sale de la etapa A, o a una temperatura más alta o más baja. Se prevé que la adición del agente reactivo al vapor A cambie la temperatura. Esto es aceptable para el proceso, tanto para la propia etapa B como para las siguientes etapas C y D. Opcionalmente, este cambio de temperatura puede compensarse eliminando o añadiendo energía, por ejemplo, seleccionando una temperatura adecuada del agente reactivo antes de la adición, o introduciendo un intercambiador de calor, o una combinación de ambos. Por ejemplo, cuando se utiliza agua como agente reactivo, se acepta que la temperatura aumente durante la etapa B debido al calor de reacción del agua y el SO₃. Un aumento de la temperatura es incluso útil, ya que facilita la separación en las etapas C y D.
- En una realización, la adición del agente reactivo puede hacerse en una cantidad fija, por ejemplo, derivada de un equilibrio de masa global. Por ejemplo, la cantidad de aditivo que se añade en la etapa B de la presente solicitud puede calcularse en función de la cantidad de ácido disulfúrico presente en la mezcla de reacción, o en función de la cantidad de SO₃ utilizada como materia prima corregida por la cantidad de SO₃ convertido en el transcurso de la reacción, obteniéndose así la cantidad de SO₃ libre.
- Como alternativa, la adición del agente reactivo puede controlarse mediante una analítica del proceso fuera de línea o en línea. La analítica fuera de línea basada, por ejemplo, en un muestreo diario o semanal, permite ajustar la cantidad de agente reactivo añadido en la etapa B diaria o semanalmente, lo que puede ser aceptable si el proceso funciona de forma muy estable y con pocos o ningún cambio de carga. La analítica en línea basada, por ejemplo, en técnicas espectroscópicas, en mediciones de conductividad, en la titulación, en técnicas cromatográficas u otras técnicas, permite ajustar la cantidad de agente reactivo añadido en la etapa B en intervalos mucho más cortos en función de la escala de tiempo de la técnica analítica respectiva. Normalmente, esto es beneficioso para el control del proceso, es decir, para minimizar la sobredosificación o evitar la infradosificación del agente reactivo. Por lo tanto, es preferible aplicar un procedimiento adecuado de análisis en línea en la etapa B.

Etapa C

- La separación de la corriente B para proporcionar una corriente ligera que comprende hidrocarburos y una corriente pesada que comprende MSA y ácido sulfúrico puede realizarse reduciendo la presión a la presión normal, a una presión por encima de la presión normal o por debajo de la presión normal. Se prefiere reducir la presión al intervalo de presión normal, es decir, a una presión en el intervalo de 0,5 a 5 bares, más preferiblemente de 0,8 bares a 3 bares o de 0,9 bares a 1,5 bares.
- En una realización, se pueden separar los hidrocarburos de la mezcla, por ejemplo, simplemente reduciendo la presión en un reactor para que el hidrocarburo pueda salir. Por ejemplo, cuando se ejecuta el proceso en modo discontinuo, las etapas B y C podrían llevarse a cabo en un reactor, por ejemplo, el mismo reactor que se utiliza para la etapa A.
- En una realización, también sería posible eliminar únicamente la fase líquida de un reactor, de modo que la fase gaseosa que comprende los hidrocarburos permanezca en el reactor. Por ejemplo, cuando se ejecuta el proceso en modo continuo, sólo la fase líquida que aún contiene pequeñas cantidades de hidrocarburos podría ser retirada del reactor o conjunto de reactores en la etapa A (la mayor parte del hidrocarburo permanece en el reactor como fase gaseosa), someterse al tratamiento descrito en la etapa B y, a continuación, llevar a cabo la etapa C.
- En una realización, la reducción de la presión puede hacerse en una etapa o en múltiples etapas, a la temperatura que tiene la corriente originariamente después de salir de la etapa B, o a una temperatura más alta o más baja. La reducción de la presión por expansión de los hidrocarburos y otros posibles compuestos ligeros de bajo punto de ebullición en la corriente C puede enfriar la corriente C en el proceso de expansión. Este efecto de enfriamiento durante la expansión puede compensarse, por ejemplo, calentando con un intercambiador de calor, si se considera necesario.
- En una realización, la etapa C puede llevarse a cabo en un separador de gas-líquido o en un conjunto de separadores de gas-líquido, en un recipiente o en un conjunto de recipientes, en una columna o en un conjunto de columnas, en una sola vaporización o en múltiples etapas de vaporización, y cada etapa reduce la presión en comparación con la etapa anterior. Si se utiliza una serie de equipos, éstos se hacen funcionar de manera que la presión de la etapa n+1 sea siempre inferior a la presión de la etapa n. Si se utiliza una serie de equipos, cada uno de ellos puede funcionar a la misma temperatura o a temperaturas diferentes.
- En una realización, se introduce una etapa adicional C* en la que la corriente C, después de la descompresión, es decir, después de que se hayan eliminado los compuestos ligeros de bajo punto de ebullición que contienen metano, se calienta antes de entrar en la etapa de destilación D. El calentamiento se realiza a una temperatura que se encuentra en el intervalo entre la temperatura de salida en la etapa C y la temperatura de funcionamiento de la primera columna o conjunto de columnas de la etapa D.
- La corriente ligera suele comprender metano y otros hidrocarburos introducidos a través del metano de la materia prima o generados en el transcurso del proceso.
- La corriente pesada comprende, además del MSA y el ácido sulfúrico mencionados anteriormente, otros compuestos de alto punto de ebullición, tales como, por ejemplo, ácido metanodicarbónico o ácido polisulfúrico.

Si no se añade agua en la etapa B para capturar el SO₃ y opcionalmente hidrolizar los compuestos hidrolizables, los compuestos ligeros de bajo punto de ebullición, especialmente metano, que salen de la corriente B después de la descompresión requieren un lavado antes de su manipulación posterior, por ejemplo, mediante lavado con ácido sulfúrico o una solución de agentes cáusticos u otros. Esto aumenta el equipo necesario para dicho proceso, el consumo de productos químicos y el consumo energético del mismo. Por lo tanto, es crucial simplificar el proceso y ejecutarlo de una manera eficaz, tal como se sugiere en la presente invención.

Etapa D

En una última etapa, la mezcla de reacción restante que comprende el ácido alcanosulfúrico (en especial, el ácido metanosulfónico), así como el ácido sulfúrico, puede destilarse. La destilación puede realizarse en una o más columnas de destilación. Preferentemente, se realiza en al menos dos columnas de destilación. El uso de varias columnas de destilación permite aumentar la pureza del ácido alcanosulfónico obtenido. Los residuos de ácido sulfúrico o cualquier otro producto secundario pueden separarse. En principio, mediante la definición de los parámetros de destilación, es decir, el número de etapas en la columna, la presión y la temperatura dentro de la columna, etc., es posible definir la pureza del ácido alcanosulfónico (en especial, el ácido metanosulfónico) y adaptar la cantidad de impurezas, especialmente el ácido sulfúrico y el SO₃.

La destilación de la etapa D puede realizarse en una columna o en un conjunto de columnas, donde cada columna tiene una función diferente. Cada columna con una función diferente puede formarse como una columna o como un conjunto de columnas que funcionan en paralelo, en función de la capacidad diana y de las posibles limitaciones relativas al tamaño de los respectivos equipos. Las configuraciones adecuadas para la destilación para obtener MSA anhidro y puro se describen, por ejemplo, en el documento WO 2018/219726.

En una realización, esta etapa de destilación genera MSA anhidro con una pureza de más del 98 % en peso de MSA o más del 99 % en peso de MSA. En una configuración bien seleccionada, la pureza del MSA puede ser incluso superior al 99,5 % en peso de MSA o al 99,8 % en peso de MSA. Los requisitos típicos del MSA establecidos en el mercado actual indican una pureza del 99,5 % en peso de MSA o superior.

En una realización, el contenido de SO₃ en el MSA que sale de la etapa de destilación D es inferior a 200 ppm, inferior a 100 ppm o inferior a 50 ppm. El contenido de SO₃ en el MSA que sale de la etapa D puede ser incluso tan bajo como 30 ppm o 20 ppm o 10 ppm o 5 ppm. El MSA purificado que sale de la etapa D puede incluso estar completamente exento de SO₃.

En una realización, el contenido de ácido sulfúrico o equivalentes del mismo (por ejemplo, sulfato) en el MSA que sale de la etapa de destilación D es inferior a 500 ppm, inferior a 300 ppm o inferior a 200 ppm. El contenido de ácido sulfúrico o equivalentes del mismo en el MSA que sale de la etapa D puede ser tan bajo como 100 ppm o 70 ppm o 50 ppm o 30 ppm. El MSA purificado que sale de la etapa D puede incluso contener ácido sulfúrico o equivalentes del mismo en una cantidad inferior a 20 ppm o inferior a 10 ppm o 5 ppm.

En una realización, el MSA anhidro purificado que sale de la etapa de destilación D todavía contiene un total de compuestos distintos del MSA ("impurezas") inferior a 5000 ppm, o inferior a 4000 ppm, 3000 ppm, 2000 ppm, 1000 ppm, 800 ppm, o inferior a 600 ppm. La cantidad de impurezas en el MSA que sale de la etapa D puede ser incluso inferior a 500 ppm o 200 ppm o 100 ppm.

El término MSA "anhidro" en este contexto se utiliza tal como está establecido en el mercado actual del MSA, lo que significa que anhidro se traduce en un contenido de agua inferior al 0,5 % en peso, o inferior al 0,4 % en peso, o inferior al 0,3 % o al 0,2 % en peso o al 0,1 % en peso de agua. El agua no es una parte significativa del proceso, pero puede introducirse durante la síntesis del iniciador, por ejemplo, cuando se utiliza una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, o puede introducirse en la etapa B del proceso de la invención.

La corriente que sale de la columna o conjunto de columnas de destilación por la parte inferior consiste en compuestos de alto punto de ebullición, principalmente de ácido sulfúrico y MSA. Además, puede contener otros compuestos de alto punto de ebullición, tal como ácido metanodisulfónico, ácido polisulfúrico, etc.

En una realización, esta corriente de compuestos de alto punto de ebullición puede purgarse completamente, o una parte puede purgarse y otra parte reciclarse hacia el proceso. Si parte de esta corriente se recicla, puede introducirse en la etapa A, más concretamente a la síntesis del iniciador y/o a la reacción entre el metano y el SO₃.

La destilación se realiza a temperaturas de entre 130 °C y 220 °C en el fondo de la columna o conjunto de columnas, preferentemente entre 160 °C y 200 °C. La presión en la destilación en la cabeza de la columna o de cada columna individual en un conjunto de columnas suele estar entre 0,1 mbares y 100 mbares, preferiblemente entre 1 mbares y 50 mbares, y más preferiblemente entre 2 mbares y 20 mbares o 15 mbares.

En general, la refrigeración del equipo o de las corrientes de proceso en el proceso sugerido, las etapas A a D, se realiza utilizando aire o agua, por ejemplo, agua de río, agua desmineralizada, agua fría, es decir, agua enfriada en una unidad de enfriamiento hasta, por ejemplo, 5 °C, etc., o mezclas de agua-glicol como líquido refrigerante. La refrigeración puede realizarse utilizando la fuente primaria de agente refrigerante. En algunos casos, sin embargo,

puede ser ventajoso configurar un sistema cerrado que proporcione refrigeración secundaria al proceso. Este sistema de refrigeración secundario se enfriaría a través de un intercambiador de calor central mediante el agente refrigerante primario. Todos los agentes refrigerantes enumerados anteriormente podrían utilizarse para dicha refrigeración secundaria.

- 5 En general, el calentamiento del equipo y de las corrientes de proceso en el proceso sugerido, las etapas A a D, se realiza utilizando vapor o aceite de calefacción o aire calentado u otros agentes que suelen utilizarse para tales fines.

En las figuras 1 a 3 se muestran ilustraciones esquemáticas de posibles configuraciones del proceso.

Ejemplos

En los párrafos siguientes, algunos aspectos de la presente invención se ilustran mediante ejemplos experimentales.

10 Ejemplo 1: Proceso según la invención con adición de agua

- 15 En la etapa A, 352 kg de metano y 1923 kg de SO₃ se introducen continuamente en un sistema de reacción que consta de tres reactores de agitación continua. El disolvente de la reacción es una mezcla de ácido sulfúrico y el producto de reacción MSA. Para minimizar las pérdidas, se reciclan 498 kg/h de ácido sulfúrico y 213 kg/h de MSA desde la parte inferior de la destilación en la etapa D de vuelta a la etapa A. Como iniciador se añaden 14 kg/h de peróxido de hidrógeno (al 70 % en peso, solución acuosa), lo que equivale a aproximadamente un 0,3 % en peso de H₂O₂ en la mezcla de reacción. El sistema de reacción funciona a una presión de metano de 100 bares y a una temperatura de 50 °C.

- 20 En estas condiciones se alcanza una conversión de SO₃ del 95 %. Además, se forman subproductos hidrolizables. La corriente A contiene un 21,3 % en peso de ácido sulfúrico, un 69,9 % en peso de MSA, un 3,2 % en peso de SO₃, un 5 % en peso de MSAA y un 0,3 % en peso de CH₄. El rendimiento del MSA con respecto al SO₃ es del 82 % en la etapa A.

En la etapa B, se añaden 38 kg/h de agua, mientras el sistema sigue presurizado con 100 bares de metano. El SO₃ y el MSAA se convierten en ácido sulfúrico y MSA, respectivamente.

- 25 A continuación, la mezcla de reacción se despresuriza en la etapa C hasta la presión ambiente. Las composiciones de la fase líquida y gaseosa en esta etapa se resumen en la tabla 1.

Tabla 1: Composición en fase líquida y gaseosa después de la descompresión (etapa C) tras la adición de 38 kg /h de agua en la etapa B

Componente	Fase líquida	Fase gaseosa
H ₂ SO ₄	25 % en peso	1 ppm
MSA	75 % en peso	40 ppm
SO ₃	0 % en peso	0 ppm
MSAA	0 % en peso	0 ppm
CH ₄	0,3 % en peso	86,2 % en peso
Caudal másico / kg/h	3024	8,9

- 30 En este caso, la fase gaseosa ya no contiene SO₃. Por lo tanto, no es necesario un trabajo significativo para la purificación del gas metano que sale del reactor. Un mol de MSAA se ha convertido completamente en dos moles de MSA por reacción con agua reduciendo la complejidad en la destilación, ya que, de todas formas, el MSA y el ácido sulfúrico están presentes en la alimentación a la destilación en la etapa D.

Ejemplo comparativo: Proceso no conforme con la invención sin adición de agua

- 35 En este ejemplo, la corriente A tiene el mismo flujo másico y composición que en el ejemplo 1. Sin embargo, no hay etapa B, es decir, no hay adición de agua a la corriente presurizada A. La composición en la fase líquida y gaseosa en la etapa C se muestra en la tabla 2.

Tabla 2: Composición de la mezcla de reacción después de la descompresión (etapa C) sin adición de agua

Componente	Fase líquida	Fase gaseosa
H ₂ SO ₄	21,3 % en peso	1 ppm
MSA	69,9 % en peso	36 ppm
SO ₃	3,2 % en peso	0,14 % en peso
MSAA	5,2 % en peso	14 ppm
CH ₄	0,3 % en peso	86,2 % en peso
Cantidad / kg/h	2995	10,34

La fase líquida formada en la etapa C se introduce en la destilación en la etapa D. La gran cantidad de SO₃ que queda en la corriente líquida es muy probable que cause reacciones secundarias a temperaturas elevadas en la etapa de destilación (formación de metilbisulfito y MSAA).

- 5 Esto hace más compleja la destilación y, por tanto, el proceso de obtención de MSA anhidro de alta pureza.

Después de la descompresión, la fase gaseosa aún contiene cantidades significativas de SO₃ que deben lavarse para reducir el SO₃, independientemente de si el CH₄ se combustiona en antorcha o se quema para la recuperación de energía. En caso de que se pretenda reciclar el metano hacia la etapa A, debe comprimirse de nuevo a 100 bares. Debido a la alta corrosividad del SO₃, la selección y el funcionamiento de un compresor adecuado es un gran reto.

- 10 Aunque el MSAA sólo está presentes en cantidades de ppm en la fase gaseosa, un reciclado directo podría conducir a una acumulación de MSAA durante el reciclado exhaustivo del metano.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para proporcionar ácido metanosulfónico (MSA) anhidro a partir de composiciones que comprenden SO₃, que incluye una configuración de reacción que comprende las siguientes etapas:
 - 5 A. generar una primera corriente de MSA ("corriente A") que, aparte del MSA, sigue comprendiendo SO₃ y metano a presión;
 - B. añadir a esta corriente de MSA bajo presión un agente reactivo que sea capaz de reaccionar con SO₃, en el que el agente reactivo comprende agua, en condiciones eficaces para provocar la reacción del SO₃ con este agente reactivo para producir un producto de reacción pesado que tiene un punto de ebullición superior al punto de ebullición del MSA, generando así una corriente B;
 - 10 C. separar esta corriente para obtener una corriente ligera que comprende hidrocarburos y una corriente pesada que comprende MSA y un producto de reacción pesado que tiene un punto de ebullición superior al punto de ebullición del MSA;
 - y D. separar la corriente pesada por destilación para producir una corriente de destilado que consiste fundamentalmente en MSA y una corriente de residuos que comprende el producto pesado.
- 15 2. Un proceso según la reivindicación 1, en el que la corriente A se genera mediante:
 - i. una etapa para producir un iniciador para la reacción del SO₃ y el metano, y
 - ii. una etapa para hacer reaccionar el SO₃ y el metano en presencia del iniciador generado en la anterior etapa i.
- 20 3. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente reactivo no sólo reacciona con el SO₃, sino que también hidroliza los compuestos hidrolizables de la corriente A.
4. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente reactivo de la etapa B consiste en agua.
5. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente reactivo se añade en cantidades estequiométricas con respecto al SO₃ de la corriente A, o en una cantidad sobreestequiométrica con respecto al SO₃ de la corriente A.
- 25 6. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente reactivo se añade en cantidades estequiométricas con respecto al total de SO₃ y los compuestos hidrolizables en la corriente A.
7. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente reactivo se añade en una cantidad sobreestequiométrica con respecto al total de SO₃ y los compuestos hidrolizables en la corriente A.
- 30 8. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el anhídrido del ácido metanosulfónico (MSAA) es uno de los compuestos hidrolizables de la corriente A.
9. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente reactivo se añade a la corriente A en un mezclador estático.
- 35 10. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 8, en el que el agente reactivo se añade a la corriente A en un recipiente.
11. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 8, en el que el agente reactivo se añade a la corriente A en un intercambiador de calor.
12. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el iniciador se sintetiza a temperaturas entre -5 °C y 50 °C.
- 40 13. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el iniciador se sintetiza a presiones entre 0,8 y 100 bares.
14. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la corriente A se genera en un reactor o en una cascada de reactores que funcionan a una temperatura comprendida entre 0 °C y 130 °C y a una presión comprendida entre 20 y 150 bares.
- 45 15. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que parte de la corriente de fondo de la destilación de la etapa D se recicla hacia la síntesis del iniciador de la etapa A.
16. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que parte de la corriente de fondo de la destilación de la etapa D se recicla hacia el reactor o cascada de reactores de la etapa A.

17. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la destilación de la etapa D se ejecuta a temperaturas entre 130 °C y 220 °C en el fondo de la columna o conjunto de columnas.
18. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la destilación de la etapa D se ejecuta a presiones entre 0,1 mbares y 100 mbares en la cabeza de la columna o en cada columna individual de un conjunto de columnas.
19. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de SO₃ en el MSA que sale de la etapa de destilación D es inferior a 200 ppm.
20. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de ácido sulfúrico o equivalentes del mismo (por ejemplo, sulfato) en el MSA que sale de la etapa de destilación D es inferior a 500 ppm.
21. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la destilación de la etapa D genera MSA anhidro con una pureza superior al 98 % en peso de MSA.
22. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la descompresión de la corriente B en la etapa C reduce la presión de 0,5 a 5 bares.
23. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la descompresión de la corriente B en la etapa C se realiza en una sola etapa.
24. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 22, en el que la descompresión de la corriente B en la etapa C se realiza en múltiples etapas, en las que la presión de la etapa n+1 es siempre inferior a la presión de la etapa n.
25. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se introduce una etapa adicional C* en la que la corriente C, después de la descompresión, es decir, después de retirar los compuestos ligeros de punto de ebullición bajo que contienen metano, se calienta antes de entrar en la etapa de destilación D.

Figura 1

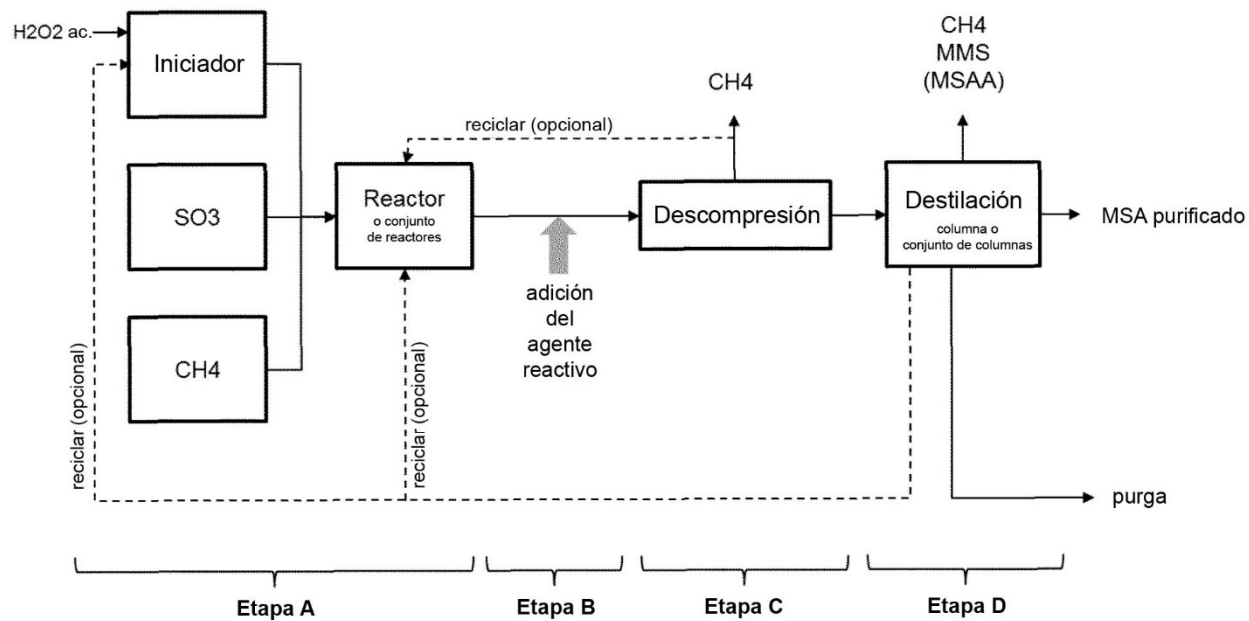


Figura 2

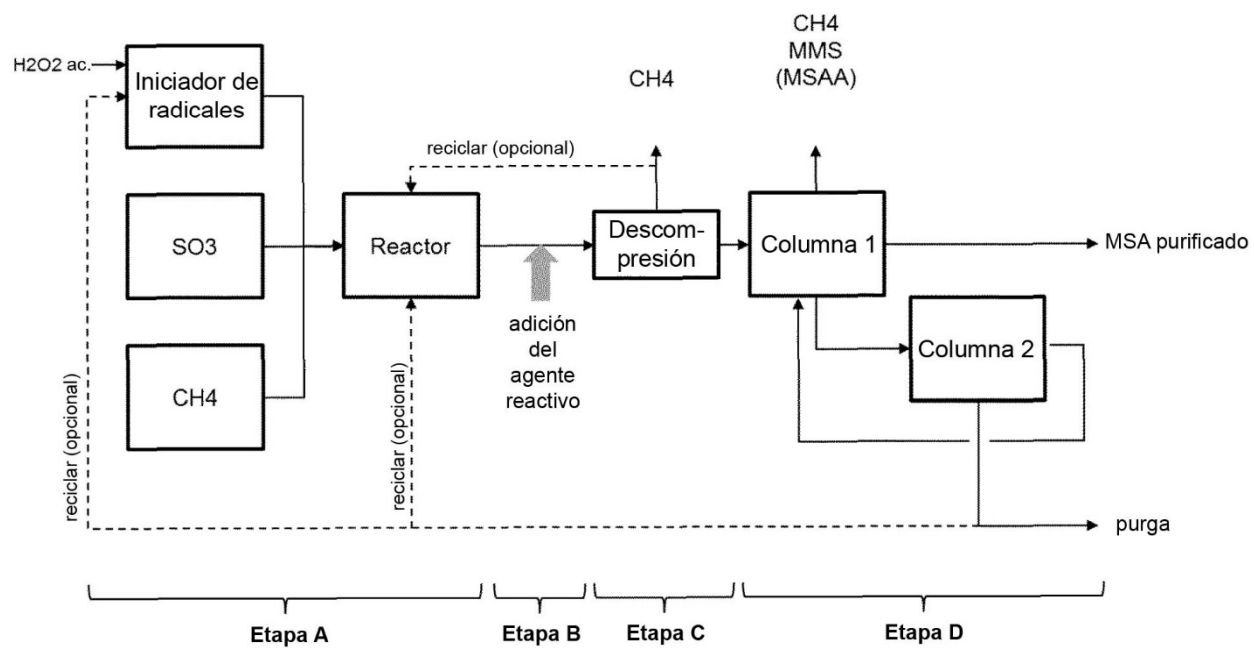


Figura 3

