



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 276 533**

(51) Int. Cl.:

C07C 69/14 (2006.01)

C07C 67/60 (2006.01)

C07C 67/54 (2006.01)

C07C 67/40 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **99947694 .8**

(86) Fecha de presentación : **29.09.1999**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1117630**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **25.07.2001**

(54) Título: **Procedimiento para la purificación de alcanoato de alquilo.**

(30) Prioridad: **01.10.1998 EP 98308013**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2007

(73) Titular/es: **Davy Process Technology Limited**
20 Eastbourne Terrace
London W2 6LE, GB

(72) Inventor/es: **Colley, Stephen William;**
Harris, Norman y
Rathmell, Colin

(74) Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

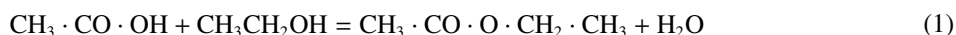
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 para la purificación de alcanoato de alquilo.

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para la purificación de una alimentación impura que contiene un alcanoato de alquilo que contiene hasta 12 átomos de carbono así como al menos una impureza seleccionada de una aldehído y una cetona y que contiene el mismo número de átomos de carbono que el alcanoato de alquilo.

10 Los alcanoatos de alquilo se pueden producir por esterificación de un ácido alcanoico con un alcohol. Un ejemplo es la esterificación de ácido acético con etanol según la ecuación (1):

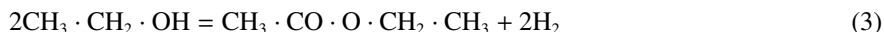


15 Debido a que la reacción de esterificación no tiende a llevar a la formación de subproductos que tengan puntos de ebullición cercanos a los del alcanoato de alquilo, la recuperación del alcanoato de alquilo sustancialmente puro a partir de la mezcla de productos de esterificación normalmente no se complica por la presencia de subproductos de la reacción de esterificación.

20 Alternativamente, los alcanoatos de alquilo se pueden producir utilizando la reacción de Tischenko. Por ejemplo, se puede producir acetato de etilo a partir de acetaldehído según la reacción de Tischenko dada en la ecuación (2):

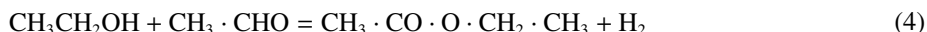


25 También es posible producir alcanoatos de alquilo a partir de alcoholes mediante deshidrogenación. Por ejemplo, se puede hacer acetato de etilo a partir de etanol mediante deshidrogenación según la ecuación (3):



30 La deshidrogenación catalítica de los alcoholes con cobre reducido bajo luz ultravioleta fue descrita por S. Kamura y col., en Bulletin of the Chemical Society of Japan (1971), vol. 44, páginas 1072 a 1078.

35 K. Takeshita y col. describieron la conversión de alcoholes primarios en ésteres y cetonas catalizada por cobre reducido en Bulletin of the Chemical Society of Japan (1978), vol. 51(9), páginas 2622 a 2627. Estos autores mencionan que el mecanismo para la formación de ésteres ha sido descrito en la bibliografía como la reacción de Tischenko. Es decir que la deshidrogenación de etanol da acetaldehído como un producto intermedio que se combina según la reacción de Tischenko para producir acetato de etilo. Alternativamente, o además, 1 mol de etanol puede combinarse con 1 mol de acetaldehído para dar 1 mol de acetato de etilo y 1 mol de hidrógeno según la ecuación (4):



45 En el documento JP-A-59/025334 se describe la producción de ésteres a partir de alcoholes primarios mediante deshidrogenación utilizando ácido bromoso o una sal del mismo en medio ácido.

En el documento SU-A-362814 se describe un procedimiento para la producción de acetato de etilo mediante deshidrogenación de etanol a de 180°C a 300°C en presencia de un catalizador de cobre que contiene cinc como activador con una velocidad de alimentación de etanol de 250 a 700 litros por litro de catalizador por hora.

50 La deshidrogenación de etanol para formar acetato de etilo se describe en el documento GB-A-287846. Éste propone la utilización de un agente de deshidrogenación, tal como un catalizador de cobre, una temperatura de desde 250°C hasta 500°C y una presión de más de 10 atmósferas (1,013 x 10⁶ Pa).

55 El contacto de la fase vapor de etanol a una temperatura superior a su temperatura crítica con un catalizador que comprende cobre y óxido difícilmente reducible, tal como óxido de cinc u óxido de manganeso, se propone en el documento GB-A-312345 para la producción de acetato de etilo, siendo ajustada la utilización de una temperatura de 375°C y una presión de 27,58 MPa.

60 El documento GB-A-470773 enseña un procedimiento para la conversión de etanol en acetato de etilo mediante deshidrogenación de etanol sobre un catalizador que consiste de una metal reducido, por ejemplo, cobre sobre tierra infusorial con 10% de óxido de uranio como promotor, mantenido a una temperatura de 220°C a 260°C, eliminando por condensación algo del producto de vapor de gas enriquecido en hidrógeno que resulta de la reacción, y devolviendo el resto gaseoso enriquecido en hidrógeno a la zona de catalización.

65 El documento EP-A-0151886 describe un procedimiento para la preparación de ésteres C₂₊ de ácidos alquilo carboxílicos a partir de alcoholes primarios C₂₊ que comprende poner en contacto una mezcla de vapor que contiene un alcohol primario C₂₊ e hidrógeno en una relación molar alcohol:hidrógeno de desde 1:10 hasta aproximadamente

1000:1 a una presión parcial combinada de alcohol e hidrógeno de desde aproximadamente 0,1 bar (10^3 Pa) hasta aproximadamente 40 bar (4×10^6 Pa) y a una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 180°C hasta aproximadamente 300°C en una zona de reacción catalítica con un catalizador que consiste esencialmente de una mezcla reducida de óxido de cobre y óxido de cinc y recuperar una mezcla de productos de reacción que contiene un éster de alquilo primario C_{2+} de un ácido alquilo carboxílico, éster que contiene como mucho dos veces los átomos de carbono del alcohol primario C_{2+} .

En el documento EP-A-0201105 se describe un método para convertir alcoholes primarios, tales como etanol, a sus correspondientes ésteres de alcanato que implica la regulación de la relación de alimentación de moles de gas hidrógeno a alcohol en la zona de reacción de un catalizador que contiene cromito de cobre.

La separación de acetato de etilo a partir de una composición que comprende acetato de etilo, etanol y agua se divulga en el documento JP-A-05/186392, alimentando la composición en una columna de destilación para obtener una mezcla casi azeotrópica que comprende acetato de etilo, etanol y agua, condensádola, separando el condensado en una capa orgánica y una capa acuosa, devolviendo la capa orgánica a la columna y recuperando acetato de etilo como un producto de la parte inferior de la columna.

El documento EP-A-0331021 describe cómo la carbonización de olefinas para producir ésteres de monocarboxilato provoca la formación de aldehídos y acetales como subproductos. Los ésteres de monocarboxilato producidos de este modo se someten a un procedimiento de purificación de tres etapas que implica el tratamiento con un agente fuertemente ácido, seguido por la hidrogenación y la destilación. El tratamiento inicial con un agente fuertemente ácido está destinado a convertir los acetales en vinil éteres y los aldehídos y acetales en aldoles. A continuación, la etapa de hidrogenación posterior convierte estos compuestos en subproductos que se separan más fácilmente de los ésteres de monocarboxilato deseados.

El documento EP-A-0101910 contiene una divulgación similar con respecto a la carbonilación de olefinas para dar ésteres de monocarboxilato. Propone el tratamiento del éster de monocarboxilato con hidrógeno a temperatura elevada en presencia de un intercambiador de iones ácido o zeolita dopada con uno o más metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica, seguido por la hidrogenación. Se establece que los acetales presentes como subproductos se convierten en vinil éteres que se convierten mediante hidrogenación en ésteres de bajo punto de ebullición o los aldehídos y acetales se convierten en unos de altos puntos de ebullición mediante una reacción de aldol. Las cetonas no saturadas se convierten en cetonas saturadas.

Un problema particular en la producción de alcanatos de alquilo mediante deshidrogenación de un alcohol es que la mezcla de productos de reacción tiende a ser una mezcla compleja que incluye ésteres, alcoholes, aldehídos y cetonas. Las mezclas de productos de reacción contienen componentes con puntos de ebullición cercanos a los de los alcanato o alcanatos de alquilo deseados. En algunos casos dichos componentes pueden formar azeótropos, que incluyen azeótropos con los alcanato o alcanatos de alquilo deseados cuyos puntos de ebullición están cercanos a los de los alcanato o alcanatos de alquilo. Esto es un problema particular cuando se desea un alcanato de alquilo de elevada pureza como acetato de etilo.

Consecuentemente, la presente invención busca proporcionar un procedimiento novedoso para recuperar un alcanato de alquilo sustancialmente puro a partir de una alimentación impura, por ejemplo un producto bruto producido mediante deshidrogenación de un alcohol que contiene subproductos cuyo punto de ebullición está cercano a los de los alcanato o alcanatos de alquilo deseados y los cuales, en algunos casos al menos, a partir de azeótropos con los alcanato o alcanatos de alquilo cuyos puntos de ebullición están cercanos a los de los alcanato o alcanatos de alquilo deseado. Además se busca proporcionar un procedimiento de purificación de una alimentación impura que contiene un alcanato de alquilo que contiene hasta 12 átomos de carbono que contiene además como una impureza al menos un aldehído y/o una cetona que contiene el mismo número de átomos de carbono que el alcanato de alquilo de modo que resulta en la producción de un producto de alcanato de alquilo sustancialmente puro. Además la invención busca proporcionar un procedimiento mejorado para la producción de un alcanato de alquilo mediante deshidrogenación u oxidación de un alcohol, mediante reacción de un alcohol con un alcanal o mediante oxidación de un alcohol a un alcanal seguido por la reacción de Tischenko que permite la producción de un producto de alcanato de alquilo sustancialmente puro, a pesar de la presencia en el producto de reacción bruto de aldehídos y cetonas que de otro modo contaminarían el producto de alcanato de alquilo.

Según la presente invención se proporciona un procedimiento para la purificación de una alimentación no purificada a partir de la producción de un alcanato de alquilo, que comprende un alcanato de alquilo que contiene hasta 12 átomos de carbono, que comprende:

(a) proporcionar una alimentación impura que contiene un alcanato de alquilo que contiene hasta 12 átomos de carbono y al menos un alcohol y agua, conteniendo dicha alimentación además al menos una impureza que se selecciona de un aldehído y una cetona y que contiene el mismo número de átomos de carbono que dicho alcanato de alquilo;

(b) poner en contacto dicha alimentación impura con un catalizador de hidrogenación selectiva en presencia de hidrógeno en una zona de hidrogenación selectiva mantenida bajo condiciones de hidrogenación selectivas efectivas para la hidrogenación selectiva de impurezas que contienen grupos carbonilo reactivos para hidrogenar dichas impurezas a los alcoholes correspondientes;

ES 2 276 533 T3

(c) recuperar de la zona de hidrogenación selectiva una mezcla de productos de reacción selectivamente hidrogenados que comprende dicho alcanato de alquilo, hidrógeno y dichos alcoholes correspondientes;

(d) destilar material de la mezcla de productos de reacción selectivamente hidrogenados en una o más zonas de destilación para producir un alcanato de alquilo sustancialmente puro de la misma; y

(e) recuperar dicho alcanato de alquilo sustancialmente puro.

La invención proporciona además un procedimiento para la producción de un alcanato de alquilo que contiene hasta 12 átomos de carbono mediante deshidrogenación de un alcohol que comprende:

(i) poner en contacto una mezcla de vapor que contiene un alcohol e hidrógeno con un catalizador de deshidrogenación en una zona de deshidrogenación mantenida bajo condiciones de deshidrogenación efectivas para la deshidrogenación de un alcohol para dar un alcanato de alquilo que contiene hasta 12 átomos de carbono;

(ii) recuperar de la zona de deshidrogenación una mezcla de reacción intermedia que comprende hidrógeno y productos licuables que comprende dicho alcanato de alquilo, dicho alcohol, hidrógeno y subproductos que contienen grupos carbonilo reactivos; y

(iii) someter al menos una porción de los productos licuables de la mezcla de productos de reacción intermedios como alimentación impura a un procedimiento como se apuntó en el párrafo anterior.

La alimentación impura puede ser efectivamente cualquier alimentación que contenga un alcanato de alquilo, tal como acetato de etilo, o una mezcla de alcanatos de alquilo, posiblemente agua, un alcohol, tal como etanol, o una mezcla de alcoholes y cantidades minoritarias de impurezas que incluyen aldehídos y/o cetonas. En el caso de acetato de etilo dichos aldehídos y cetonas incluyen n-butilaldehído, acetona y butan-2-ona. Ejemplo de una alimentación impura de este tipo son las mezclas de productos de reacción intermedios obtenidas mediante deshidrogenación de un alcohol, tal como etanol, o de una mezcla de alcoholes, tal como etanol e iso-butanol.

Una gama de impurezas no deseables puede estar presente en la alimentación, algunas de las cuales causarían problemas de separación si la alimentación fuera a ser directamente refinada debido a que sus puntos de ebullición están cercanos a los del alcanato de alquilo o a que, en algunos casos al menos, forman azeótropos con el alcanato de alquilo cuyo punto de ebullición está cercano al del alcanato de alquilo. Por ejemplo, la purificación de los alcanatos de alquilo del ejemplo especificado se puede complicar por la presencia de la impurezas mostradas en la siguiente tabla 1, las mismas impurezas generalmente causan problemas con todos los alcanatos de alquilo con el mismo número de átomos de carbono.

TABLA 1

Nº de átomos de C	Alcanato de alquilo	p.e. (°C)	Impureza	p.e. (°C)
2	Formato de metilo	31,5	Acetaldehído	20
			Propionaldehído	48
3	Formato de etilo	54,5	Propionaldehído	48
	Acetato de metilo	56,2	Acetona	56
4	Acetato de etilo	77	n-butilaldehído	75
	Propionato de metilo	79	butan-2-ona	80
	Formato de n-propilo	81,3		
5	Butirato de metilo	103,6	n-valeraldehído	103
	Propionato de etilo	100	pentan-2-ona	102
	Acetato de n-propilo	101,6	pentan-3-ona	102
	Formato de n-butilo	107,5		
6	Valerato de metilo	127	n-hexanal	128

5		Butirato de etilo	123	hexan-2-ona	128
		Propionato de n-propilo	123	hexan-3-ona	124
		Acetato de n-butilo	126		
		Formato de n-pentilo	132		
10	7	Caproato de metilo	150	n-heptanal	152
		Valerato de etilo	146	heptan-2-ona	151
15		Butirato de n-propilo	145	heptan-3-ona	147
		Propionato de n-butilo	146	heptan-4-ona	144
		Acetato de n-pentilo	149		
20		Formato de n-hexilo	156		

Se apreciará por los expertos en la técnica que la Tabla 1 lista sólo algunos de los posibles alcanos de alquilo cuya producción está incluida dentro de las enseñanzas de la presente invención. Por ejemplo, también se pueden mencionar alcanos de alquilo isoméricos derivados de alcoholes y/o ácidos alcanos con cadenas ramificadas.

Preferiblemente, el alcanato de alquilo es un éster de alquilo C₂ a C₄ de un ácido alcanico C₂ a C₄, por ejemplo, acetato de etilo, propionato de n-propilo o butirato de n-butilo.

Por conveniencia, el procedimiento de aquí en adelante se describirá en relación con la purificación de alimentaciones impuras de acetato de etilo.

En el caso de una alimentación impura que resulta de la deshidrogenación de etanol, la alimentación de etanol puede contener impurezas o se pueden formar impurezas como subproductos en la producción del alcanato de alquilo, por ejemplo, en el curso de la etapa de deshidrogenación. Las impurezas problemáticas son aldehídos y cetonas, tales como n-butiraldehído y butan-2-ona en el caso de acetato de etilo. Con objeto de minimizar los problemas debidos a la presencia de dichas impurezas en la etapa de destilación (d), incluso en cantidades tan pequeñas como 0,1 mol% o menos, por ejemplo 0,01 mol% o menos, se eliminan las impurezas problemáticas como resultado de la etapa (b) de hidrogenación selectiva. Consecuentemente, la alimentación impura se pone en contacto en mezcla con hidrógeno en la etapa (b) con un catalizador de hidrogenación selectiva. Se eligen el tipo de catalizador y las condiciones de reacción de modo que aldehídos y cetonas sean hidrogenados a sus respectivos alcoholes, mientras que la hidrogenación del alcanato de alquilo, por ejemplo, acetato de etilo, es mínima. Entre las impurezas de aldehídos y cetonas que pueden estar presentes en una alimentación impura de acetato de etilo, butan-2-ona y n-butiraldehído, en particular, causarían de otro modo problemas en cualquier destilación posterior. Estos compuestos son hidrogenados en la zona de hidrogenación selectiva en la etapa (b) a los alcoholes correspondientes, es decir, 2-butanol y n-butanol, respectivamente, que pueden ser fácilmente separados del acetato de etilo mediante destilación.

La mezcla suministrada a la zona de hidrogenación selectiva en la etapa (b) contiene, además del etanol, hidrógeno, bien solo o en mezcla con uno o más gases inertes que son inertes a los reactivos y catalizadores en la etapa (b) de hidrogenación selectiva del procedimiento de la invención. Ejemplos de dichos gases inertes son nitrógeno, metano y argón. La fuente de hidrógeno utilizada en la etapa (b) de hidrogenación selectiva puede ser hidrógeno formado en la etapa de deshidrogenación y consecuentemente puede incluir gas reciclado del extremo aguas debajo de la zona de hidrogenación selectiva como se describe mejor a continuación.

La etapa (b) de hidrogenación selectiva se lleva a cabo típicamente a una temperatura de desde 40°C hasta 120°C, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de desde 60°C hasta 80°C.

Las condiciones de hidrogenación selectiva típicas incluyen la utilización de una relación molar alimentación:hidrógeno de desde 1000:1 hasta 5:1, por ejemplo 20:1.

La presión parcial combinada de la alimentación y el hidrógeno en la zona de hidrogenación selectiva se extiende típicamente en el intervalo de desde 5 bares (5 x 10⁵ Pa) hasta 80 bares (80 x 10⁶ Pa), y es incluso más típicamente 25 bares (2,5 x 10⁶ Pa) a 50 bares (5 x 10⁶ Pa).

El catalizador de hidrogenación selectiva utilizado en la etapa (b) del procedimiento de la invención se selecciona para tener buena actividad para la hidrogenación de los compuestos que contienen grupos carbonilo reactivos, pero una actividad de hidrogenación de éster relativamente pobre. Catalizadores adecuados comprenden metales seleccionados

de níquel, paladio y platino. También es eficaz el rutenio, soportado sobre carbono, la alúmina o la sílice, así como otros catalizadores metálicos como el rodio y el renio. Catalizadores preferidos incluyen níquel sobre alúmina o sílice y rutenio sobre carbono. Catalizadores particularmente preferidos incluyen 5% de rutenio sobre carbono disponible de Engelhard.

La velocidad de suministro de la alimentación impura a la zona de hidrogenación selectiva corresponde típicamente a una velocidad de líquido espaciada por hora (LHSV) de desde de desde 0,1 h⁻¹ hasta 2,0 h⁻¹, preferiblemente desde 0,2 h⁻¹ hasta 1,5 h⁻¹. Cuando se utiliza un catalizador que contiene níquel la LHSV puede ser, por ejemplo, desde 0,3 h⁻¹ hasta 0,5 h⁻¹.

La etapa (c) del procedimiento de la presente invención comprende recuperar de la zona de hidrogenación selectiva una mezcla de productos de reacción selectivamente hidrogenados que comprende alcanato de alquilo (por ejemplo acetato de etilo), alcohol (por ejemplo etanol), hidrógeno e impurezas hidrogenadas. Típicamente esto incluye una etapa de condensación con el fin de separar los materiales licuables de una corriente gaseosa que contiene hidrógeno sin reaccionar que puede ser reciclado para deshidrogenación o para hidrogenación selectiva.

La alimentación impura contiene típicamente agua y alcohol (por ejemplo metanol) además de alcanato de alquilo (por ejemplo acetato de etilo). En este caso la etapa (d) del procedimiento de la invención comprende destilar material de la mezcla de productos de reacción selectivamente hidrogenados en una o más zonas de destilación. Cuando el alcanato de alquilo es acetato de etilo, la destilación se realiza de modo que produce una primera composición que comprende acetato de etilo sustancialmente puro y una segunda composición que comprende etanol y agua. En esta etapa la mezcla de productos de reacción selectivamente hidrogenados sometida a destilación típicamente tiene un contenido de agua de menos de 20 mol%, más corrientemente no más de 15 mol%.

Etanol, agua y acetato de etilo forman un azeótropo ternario de punto de ebullición mínimo tras la destilación del mismo.

Un método de separar acetato de etilo a partir de etanol y agua implica la destilación extractiva con un agente de extracción que comprende polietilenglicol y dipropilenglicol, dietilenglicol o trietilenglicol como se describe en el documento US-A-4569726 o con un agente de extracción que contiene sulfóxido de dimetilo como se describe en el documento US-A-4379028. Por tanto la etapa (d) puede comprender un procedimiento de destilación extractiva.

Preferiblemente, sin embargo, la destilación se lleva a cabo en la etapa (d) mediante un procedimiento que tiene la ventaja del hecho de que la composición del azeótropo ternario de punto de ebullición mínimo formado por etanol, agua y acetato de etilo depende de la presión a la que se realiza la destilación. Por tanto, un procedimiento de destilación preferido comprende proporcionar material de la mezcla de productos de reacción selectivamente hidrogenados a una primera zona de destilación mantenida bajo condiciones de destilación efectivas para la destilación a partir de la misma de un primer destilado que comprende acetato de etilo, etanol y agua, recuperar un primer destilado que comprende acetato de etilo, etanol y agua de la primera zona de destilación y un producto de la parte inferior que comprende etanol y agua, proporcionar material del primer destilado a una segunda zona de destilación mantenida bajo condiciones efectivas de destilación para la destilación a partir de la misma de un segundo destilado que comprende etanol, agua y acetato de etilo (preferiblemente una cantidad minoritaria de acetato de etilo) y para mantener un producto en la parte inferior de acetato de etilo sustancialmente puro, y recuperar un producto en la parte inferior de acetato de etilo sustancialmente puro de la segunda zona de destilación. La primera zona de destilación funciona preferiblemente a una presión menor de 4 bares (4 x 10⁵ Pa), preferiblemente desde 1 bar (10⁵ Pa) hasta 2 bares (2 x 10⁵ Pa), mientras que la segunda zona de destilación funciona a una presión mayor que la de la primera zona de destilación, por ejemplo a una presión de desde 4 bares (4 x 10⁵ Pa) hasta 25 bares (2,5 x 10⁶ Pa), preferiblemente desde 9 bares (9 x 10⁵ Pa) hasta 15 bares (15 x 10⁵ Pa).

Se puede mostrar que en este procedimiento preferido de destilación la velocidad del flujo del primer destilado desde la primera zona de destilación hasta la segunda zona de destilación y la velocidad de flujo correspondiente desde la segunda zona de destilación a la primera zona de destilación del segundo destilado se puede minimizar haciendo funcionar una de las zonas de destilación de modo que el destilado tenga una composición muy cercana a la del azeótropo ternario a esa presión. Sin embargo, con objeto de hacer funcionar esa zona de modo que el destilado tenga una composición cercana a la del azeótropo ternario a su presión de trabajo, se requiere un alto grado de separación que necesita la utilización de una columna de destilación con muchas bandejas de destilación y un alto calor de salida. Además, debido a que el agua tiene el calor latente de vaporización más alto de los tres componentes del azeótropo ternario, la salida de calor total de las dos zonas se puede minimizar minimizando el contenido de agua de las alimentaciones a las zonas de destilación.

Además de formar un azeótropo ternario, los tres componentes del azeótropo ternario también pueden formar cada uno azeótropos binarios con uno de los otros componentes. Por ejemplo, el etanol forma un azeótropo binario con el agua y también con el acetato de etilo. Se prefiere seleccionar una presión de trabajo de la segunda zona de destilación de modo que el azeótropo binario entre el etanol y el acetato de etilo a esa presión tenga un contenido de acetato de etilo menor que el azeótropo ternario a esa presión y además seleccionar una presión de trabajo para la primera zona de destilación y ajustar las velocidades de flujo de los destilados entre la primera y la segunda zonas de modo que el primer destilado tenga un contenido de agua tan bajo como sea posible. De este modo el segundo destilado recuperado de la segunda zona de destilación tendrá un bajo contenido de acetato de etilo.

En el procedimiento de destilación preferido se recupera de la parte inferior de la primera zona de destilación una corriente rica en etanol que contiene sustancialmente todo del agua en la mezcla de reacción selectivamente hidrogenada, mientras que la corriente superior que contiene componentes “ligeros” presentes en la mezcla de productos de reacción selectivamente hidrogenados se recupera de la primera zona de destilación y el primer destilado comprende una corriente líquida de arrastre que es recuperada de una región superior de la primera zona de destilación y que comprende acetato de etilo, etanol y agua y cantidades minoritarias de otros componentes. Mediante el término componentes “ligeros” se indica componentes que tienen puntos de ebullición menores que el acetato de etilo y sus azeótropos con agua y etanol. La corriente líquida de arrastre contiene típicamente menos de 10 mol% de agua. Por ejemplo, comprende adecuadamente desde 1 mol% hasta 6 mol% de agua, desde 40 mol% hasta 55 mol% de acetato de etilo, no más de 2 mol% de productos minoritarios (preferiblemente no más de 1 mol% de productos minoritarios) y el resto etanol. Así puede contener típicamente 45 mol% de acetato de etilo, 50 mol% de etanol, 4 mol% de agua y 1 mol% de otros componentes. Esta corriente líquida de arrastre se pasa a la segunda zona de destilación. El segundo destilado, con una composición típica de 25 mol% de acetato de etilo, 68 mol% de etanol, 6 mol% de agua y 1 mol% de otros componentes, se recupera como una corriente superior de la segunda zona de destilación, mientras que un producto de la parte inferior que comprende acetato de etilo se recupera de la segunda zona de destilación que contiene típicamente desde 99,8 mol% hasta 99,95 mol% de acetato de etilo; este segundo destilado se devuelve a la primera zona de destilación, preferiblemente en un punto por encima del punto de alimentación de los productos licuables de la mezcla de productos de reacción selectivamente hidrogenados.

La corriente superior de la primera zona de destilación contiene componentes “ligeros” presentes en la mezcla de productos de reacción intermedios, tales como dietil éter, acetaldehído y acetona. Puede ser quemado como un combustible.

En este procedimiento preferido de la invención la corriente rica en etanol recuperada de la parte inferior de la primera zona de destilación puede, si se desea, ser sometida a un tratamiento para la eliminación de agua de la misma por lo que se produce una corriente de etanol relativamente seca que se puede utilizar para un fin que se describirá a continuación, si se desea. Esta corriente rica en etanol contendrá cualesquiera productos “pesados”, es decir, que incluye productos desconocidos, con puntos de ebullición altos comparados con los del etanol y el acetato de etilo. Estos se pueden separar del etanol y del agua mediante destilación, si se desea, antes de realizar la eliminación del agua del destilado resultante. La corriente de etanol resultante, después de la eliminación del agua, se puede reciclar para la producción de acetato de etilo adicional.

Un método adecuado de eliminación del agua de la corriente rica en etanol o del destilado resultante de la eliminación de “pesados” es adsorción por tamiz molecular. Alternativamente se puede utilizar la destilación azeotrópica con un agente de arrastre adecuado, tal como benceno o ciclohexano. Están actualmente en desarrollo membranas que permitirán la separación de agua del etanol; se ha informado que están casi listas para explotación comercial. Por tanto, la utilización de una membrana es otra opción disponible para separar agua de la corriente rica en etanol.

Preferiblemente el contenido de agua del etanol relativamente seco así producido es menor de 5 mol% y preferiblemente menor de 2 mol%.

La alimentación impura de alcenoato de alquilo puede, por ejemplo, comprender componentes licuables de una mezcla de productos de reacción producidos mediante deshidrogenación de etanol. Dicho etanol puede haber sido producido mediante hidratación de etileno, mediante el procedimiento de Fischer Tropsch, o mediante fermentación de una fuente de carbohidratos, tal como almidón (por ejemplo, en la forma de un licor de maíz macerado). Alternativamente puede ser un subproducto de otro procedimiento industrial. Puede contener, además de etanol, cantidades minoritarias de agua así como pequeñas cantidades de impurezas resultantes de la formación de subproductos durante su síntesis. Si existe posibilidad de reciclar el etanol recuperado, entonces cualesquiera subproductos formados durante la producción del acetato de etilo contribuirán a la cantidad de subproductos presentes en la alimentación. Las impurezas presentes en la alimentación de etanol pueden incluir, por ejemplo, alcoholes superiores tales como n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol y sec-pentanol; éteres, tales como dietil éter, y diisopropil éter; ésteres, tales como acetato de isopropilo, acetato de sec-butilo y butirato de etilo; y cetonas, tales como, acetona, butan-2-ona y 2-pentanona. Puede ser difícil de eliminar algunas de estas impurezas del acetato de etilo, incluso cuando están presentes en cantidades tan bajas como aproximadamente 0,1 mol% o menor, mediante procedimientos de destilación tradicionales ya que tienen puntos de ebullición que son cercanos al del acetato de etilo y/o forman destilados con el mismo.

En la etapa de deshidrogenación el etanol se puede convertir en acetato de etilo mediante un procedimiento de deshidrogenación que comprende poner en contacto una mezcla de vapor que contiene etanol e hidrógeno con un catalizador de deshidrogenación en una zona de deshidrogenación mantenida bajo condiciones de deshidrogenación efectivas para la deshidrogenación de etanol para dar acetato de etilo.

Las condiciones de deshidrogenación típicas incluyen la utilización de una relación molar etanol:hidrógeno de desde 1:10 hasta 1000:1, una presión parcial combinada de etanol e hidrógeno de hasta 50 bares (5×10^6 Pa) y una temperatura en el intervalo de desde 100°C hasta aproximadamente 260°C.

Preferiblemente la presión parcial combinada de etanol e hidrógeno varía en el intervalo desde 3 bares (3×10^5 Pa) hasta 50 bares (5×10^6 Pa) y es más preferiblemente al menos de 6 bares (6×10^5 Pa) hasta 30 bares (3×10^6 Pa) e

ES 2 276 533 T3

incluso más preferiblemente en el intervalo desde 10 bares (10^6 Pa) hasta 20 bares (2×10^6 Pa), por ejemplo 12 bares ($1,2 \times 10^6$ Pa).

La deshidrogenación se lleva a cabo preferiblemente en la zona de deshidrogenación a una temperatura de desde 200°C hasta 250°C, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de desde 210°C hasta 240°C, incluso más preferiblemente a una temperatura de 220°C.

La relación molar etanol:hidrógeno en la alimentación de mezcla de vapor en contacto con el catalizador de deshidrogenación normalmente no excederá 400:1 o 500:1 y puede ser no más de 50:1.

El catalizador de deshidrogenación es deseablemente un catalizador que contiene cobre, opcionalmente en combinación con cromo, manganeso, aluminio, cinc, níquel o una combinación de dos o más de estos metales, tales como un catalizador que contiene cobre, manganeso y aluminio. Catalizadores preferidos comprenden, antes de reducción, óxido de cobre sobre alúmina, un ejemplo del cual es el catalizador vendido por Mallinckrodt Specialty Chemicals, Inc., bajo la designación E408Tu, un catalizador que contiene 8% en peso de alúmina. Otros catalizadores preferidos incluyen catalizadores de cobre fomentados por cromo disponibles bajo las designaciones PG85/1 (Kvaerner Process Technology Limited) y CU0203T (Engelhard), catalizadores de cobre fomentados por manganeso vendidos bajo la designación T4489 (Süd Chemie AG), y catalizadores de cobre soportados vendidos bajo la designación D-32-J (Süd Chemie AG). E408Tu es un catalizador de deshidrogenación particularmente preferido.

En la etapa de deshidrogenación la velocidad de suministro de la alimentación de etanol a la zona de deshidrogenación corresponde típicamente a una velocidad de etanol líquido espaciada por hora (LHSV) de desde $0,5 \text{ h}^{-1}$ hasta $1,0 \text{ h}^{-1}$.

El hidrógeno se produce como resultado de la reacción de deshidrogenación y puede ser reciclado a la zona de deshidrogenación desde aguas abajo en el procedimiento. El hidrógeno puede ser hidrógeno sustancialmente puro o puede estar en forma de una mezcla con otros gases que son inertes a la alimentación de etanol y al catalizador de deshidrogenación. Ejemplos de dichos otros gases incluyen gases inertes tales como nitrógeno, metano y argón.

En la zona de deshidrogenación, también pueden ocurrir reacciones secundarias, incluyendo la formación de agua. Está establecido que dichas reacciones secundarias, en el caso de la producción de acetato de etilo, incluyen la formación de acetaldehído que además puede sufrir formación de aldol, seguido por deshidratación hasta formar un alcohol no saturado y agua. Estas reacciones se pueden resumir así:



y



El crotonaldehído producido por la ecuación (7) puede sufrir a continuación hidrogenación para formar n-butanol así:



Otras reacciones secundarias que liberan agua como subproducto incluyen la formación de cetonas, tales como acetona y butan-2-ona, y la formación de éteres, tales como dietil éter.

En un procedimiento de deshidrogenación de este tipo se recupera de la zona de producción de acetato de etilo una mezcla de productos de reacción intermedios que comprende hidrógeno y productos licuables que comprenden acetato de etilo, etanol, hidrógeno y subproductos que contienen grupos carbonilo reactivos; esta mezcla de productos de reacción intermedios se puede utilizar como alimentación impura para el procedimiento de recuperación de la invención. La etapa de recuperación de esta mezcla de productos de reacción intermedios se puede realizar de cualquier forma conveniente y puede incluir una etapa de condensación con el fin de condensar los productos licuables presentes en la mezcla de productos de reacción intermedios. Alternativamente, el producto de reacción intermedio se puede pasar directamente a la etapa (b) sin ninguna etapa de condensación intermedia.

La producción de una corriente de etanol relativamente seca ha sido mencionada anteriormente. Esta se puede reciclar, si se desea, a la etapa de deshidrogenación, si se utiliza, o se puede utilizar para cualquier otro fin deseado.

ES 2 276 533 T3

Con el fin de que la invención pueda ser claramente entendida o fácilmente llevada a efecto, serán ahora descritos una forma de planta para la producción de acetato de etilo y un procedimiento preferidos de acuerdo con la invención, a modo de ejemplo sólo, con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

5 La figura 1 es un diagrama de flujo de una planta para la producción de acetato de etilo construida para hacer funcionar un procedimiento de acuerdo con la invención;

10 las figuras 2 y 3 son diagramas triangulares que ilustran el comportamiento de ebullición de las mezclas ternarias de etanol, agua y acetato de etilo a dos presiones diferentes.

Con referencia a la figura 1 de los dibujos, se apreciará por los expertos en la técnica que, ya que el dibujo es esquemático, muchos artículos convencionales de equipamiento, tales como bombas, recipientes de carga, recipientes de vaporización, intercambiadores de calor, controladores de temperatura, controladores de presión, tanques de mantenimiento, medidores de temperatura, medidores de presión y similares, que serían requeridos en una planta en funcionamiento, han sido omitidos por simplicidad. Dichos artículos de equipamiento estarían incorporados en una planta real de acuerdo con la práctica de la ingeniería química estándar y no forman parte de la presente invención. Además hay muchos modos de efectuar intercambio de calor y la representación de los intercambiadores de calor separados cada uno con su propia línea de calentamiento o refrigeración no significa necesariamente que sean necesarias unidades de intercambiador de calor únicas. De hecho en muchos casos puede ser mucho más práctico y económico utilizar dos intercambiadores de calor separados en vez de uno teniendo lugar una etapa de intercambio de temperatura en cada uno. También es práctico utilizar técnicas de recuperación de calor convencionales para recuperar calor desde, o para aumentar la temperatura de, una corriente mediante intercambio de calor con otra corriente de la planta.

25 En la planta de la figura 1 se bombea una corriente de etanol crudo a la planta desde un tanque de mantenimiento adecuado (no mostrado) en la línea 1 a una presión de 16,2 bares absolutos ($16,2 \times 10^5$ Pa) y a una temperatura de aproximadamente 30°C y se mezcla con material reciclado de la línea 2. La mezcla resultante en la línea 3 se calienta por medio del intercambiador 4 de calor a una temperatura de 166°C formando por ello una corriente de vapor que pasa en la línea 5 para ser mezclado con una corriente de hidrógeno de la línea 6. La mezcla resultante pasa a la línea 7, se sobrecalienta en un sobrecalentador 8 que utiliza vapor de alta presión y sale en la línea 9 a una presión de 14,8 bares absolutos ($14,8 \times 10^5$ Pa) y a una temperatura de 235°C. La línea 9 conduce a un primer reactor 10 de deshidrogenación que contiene una carga de catalizador de óxido de cobre reducido. Un catalizador adecuado es ese vendido bajo la designación E408Tu por Mallinckrodt Specialty Chemicals, Inc. En el paso a través del primer reactor 10 de deshidrogenación la mezcla de etanol e hidrógeno se convierte parcialmente mediante deshidrogenación de acuerdo con la ecuación (3) anterior para formar acetato de etilo. Esta reacción de deshidrogenación es endotérmica.

40 La primera mezcla de deshidrogenación intermedia deja el reactor 10 en la línea 11 a una temperatura en el intervalo de desde 205°C hasta 220°C y se vuelve a calentar en el calentador 12 bajo la influencia del vapor de alta presión. La mezcla recalentada fluye en la línea 13 a un segundo reactor 14 de deshidrogenación que también contiene una carga del mismo catalizador de deshidrogenación que el reactor 10. La deshidrogenación adicional del etanol a acetato de etilo ocurre en el paso a través del segundo reactor 14 de deshidrogenación.

45 Una segunda mezcla de deshidrogenación intermedia que contiene acetato de etilo, etanol sin reaccionar e hidrógeno deja el reactor 14 en la línea 15 y se vuelve a calentar en el recalentador 16 que se calienta por medio de vapor de alta presión. La corriente recalentada fluye en la línea 17 a un tercer reactor de deshidrogenación 18 que contiene una carga del mismo catalizador de deshidrogenación que el que está presente en los reactores 10 y 14.

50 La tercera mezcla de reacción de productos intermedios resultante fluye en la línea 19 al intercambiador 20 de calor que también se calienta por medio del vapor de alta presión. La mezcla recalentada pasa en la línea 21 a un cuarto reactor 22 de deshidrogenación que contiene una carga adicional del mismo catalizador de deshidrogenación que se carga en los primero, segundo y tercer reactores 10, 14 y 18 de deshidrogenación.

55 Una mezcla de productos brutos deja el cuarto reactor 22 de deshidrogenación en la línea 23, se enfría en el paso a través de un intercambiador 24 de calor y sale en la línea 25 a una temperatura de 60°C y a una presión de 11,3 bares ($11,3 \times 10^5$ Pa) absolutos.

60 La mezcla de productos de reacción brutos en la línea 25 comprende hidrógeno, acetato de etilo, etanol no convertido, agua y cantidades minoritarias de impurezas presentes bien de la contaminación en la alimentación o corrientes recicladas o de las reacciones secundarias en los reactores 10, 14, 18 y 22. Ejemplos de estas impurezas incluyen iso-propanol, acetaldehído, dietil éter, metanol, acetona, diisopropil éter, n-butiraldehído, butan-2-ona, sec-butanol, acetato de isopropilo, pentan-2-ona, n-butanol, sec-pentanol, acetato de sec-butilo, butirato de etilo, acetato de n-butilo y di-n-butil éter. De particular importancia en relación con esta invención son aquellas impurezas cuyos puntos de ebullición son cercanos al del acetato de etilo o que forman mezclas azeotrópicas con acetato de etilo. Estas incluyen etanol, así como ciertos compuestos que contienen carbonilos tales como acetona, acetaldehído y butan-2-ona.

ES 2 276 533 T3

La mezcla bruta en la línea 25 fluye a una vasija 26 de eliminación que está provista con un condensador (no mostrado) suministrado con refrigerante congelado. Los gases no condensados, que están ahora a una temperatura de -10°C se recuperan en la línea 27. Una parte de estos gases se recicla en la línea 28 y se comprime por medio de un compresor 29 de gases reciclados a una presión de 15,5 bares ($1,55 \times 10^6$ Pa) absolutos para formar la corriente de gas en la línea 6 para suministro al primer reactor 10 de deshidrogenación. Otra parte se toma en la línea 30 para un fin que será descrito en el presente documento después. En la línea 31 se toma una corriente de purga.

El condensado se elimina de la vasija 26 de eliminación en la línea 32 y se bombea mediante una bomba (no mostrada) al intercambiador 33 de calor. El líquido recalentado resultante, ahora a una temperatura de 60°C a 80°C , se alimenta a través de la línea 34 y se mezcla con un gas que contiene hidrógeno que está a una temperatura de 119°C y que ha sido comprimido mediante un segundo compresor 35 de gas a una presión de 43,1 bares ($4,31 \times 10^6$ Pa) absolutos para pasar a lo largo de la línea 36. La mezcla resultante fluye en la línea 37 a un reactor 38 que contiene una carga de un catalizador de hidrogenación selectiva que se elige para hidrogenar selectivamente compuestos que contienen carbonilos reactivos, tales como n-butiraldehído, butan-2-ona y similares, a los alcoholes respectivos correspondientes pero no afecta a ninguna hidrogenación selectiva de acetato de etilo a etanol. La temperatura de entrada al reactor 37 se ajusta como sea necesario hasta una temperatura en el intervalo de desde 60°C hasta 80°C dependiendo del grado de desactivación del catalizador pero se elige para que sea tan baja como sea posible consistente con la obtención de una velocidad de reacción aceptable debido a que el equilibrio es favorable a temperaturas menores más que a temperaturas mayores. Un catalizador preferido es rutenio al 5% sobre carbono disponible de Engelhard.

El producto de reacción selectivamente hidrogenado resultante está ahora esencialmente libre de compuestos carbonilo reactivos, tales como aldehídos y cetonas, y deja el reactor 38, en mezcla con hidrógeno sin reaccionar, en la línea 39 a una temperatura de 70°C a 90°C . Esta línea lleva a una parte inferior de una primera columna 40 de destilación que se mantiene a una presión de 1,5 bares (1×10^5 Pa) absolutos. Se retira un producto de la parte inferior de la columna 40 de destilación en la línea 41. Parte de éste se recicla a la columna de destilación a través de la línea 42, el rehervidor 43 de columna y la línea 44. El resto pasa por medio de la línea 45 a una sección de purificación (o envase de eliminación de agua) 46 en el que se trata de cualquier modo conveniente para la eliminación de agua (y posiblemente otras impurezas) del mismo para dar una corriente de etanol moderadamente seca para reciclar al primer reactor 10 de deshidrogenación por medio de la línea 2. El diseño preciso del envase 46 de eliminación de agua dependerá de la composición de la corriente de alimentación de etanol en la línea 1. El producto de la parte inferior en la línea 41 típicamente comprende principalmente etanol con cantidades minoritarias de, por ejemplo, isopropanol, agua, alcanos C_4 , y trazas de cetonas, otros éteres y ésteres.

Una corriente superior, que comprende típicamente una proporción mayor de dietil éter y cantidades menores de otros éteres, metanol, etanol, n-butiraldehído, y alcanos, así como trazas de acetaldehído, acetato de etilo, y agua, se recupera en la línea 47 y se condensa por medio del condensador 48. Los gases no condensados se purgan en la línea 49, mientras que el condensado resultante se recicla en la parte superior de la columna 38 de destilación como una corriente de reflujo en la línea 50. Se toma una corriente de arrastre secundaria de la columna 40 de destilación en la línea 51 y se bombea mediante una bomba (no mostrada) a una segunda columna 52 de destilación que se mantiene a una presión superior de 12 bares ($1,2 \times 10^6$ Pa) absolutos.

Desde la parte inferior de la columna 52 de destilación se recupera una corriente que comprende acetato de etilo sustancialmente puro en la línea 53, parte de la cual se recicla a una parte inferior de la columna 52 de destilación por medio de la línea 54, el rehervidor 55 de columna y la línea 56. El resto forma la corriente de producto en la línea 57 desde la planta; éste se puede coger para almacenamiento o destilarse más en una o más columnas adicionales de destilación, si desea, con el fin de eliminar cantidades minoritarias de acetato de isopropilo, dipropil éter y 1-etoxibutano.

Se toma en la línea 58 un producto superior consistente principalmente de etanol, acetato de etilo y agua, además de pequeñas cantidades de 1-etoxibutano, metanol, dietil éter y diisopropil éter y trazas de alcanos, y se condensa por medio de un condensador 59. El condensado resultante pasa a la línea 60, siendo algo reciclado a la primera columna de destilación mediante la línea 61 mientras que el resto se recicla como una corriente de reflujo a la segunda columna 52 de destilación en la línea 62. La referencia numérica 63 indica una línea para recuperación de agua y otros materiales del envase 46 de eliminación de agua.

Las composiciones en mol% de alguna de las corrientes más importantes en la planta de la figura 1 se disponen en la Tabla 2 a continuación.

ES 2 276 533 T3

TABLA 2

5	Corriente	1	2	9	25	27	32	37	39	45	49	51	57	61	63
	Hidrógeno	0,00	0,00	1,96	32,43	95,67	0,24	5,32	3,26	0,00	64,41	0,00	0,00	0,00	0,00
	Monóxido de carbono	0,00	0,00	0,01	0,17	0,49	0,00	0,03	0,03	0,00	0,64	0,00	0,00	0,00	0,00
10	Agua	0,13	0,13	0,13	1,20	0,04	1,80	1,71	1,73	2,26	0,93	3,94	0,00	5,36	39,80
	Metanol	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,20	0,06	0,00	0,09	0,00
	Etanol	99,84	99,84	97,82	49,25	1,39	73,50	69,67	72,70	96,52	16,76	50,42	0,02	68,73	37,90
15	Acetato de etilo	0,00	0,00	0,01	15,03	0,91	22,32	21,18	20,86	0,00	7,17	45,40	99,98	25,57	0,00
	Acetaldehído	0,00	0,00	0,00	0,51	0,03	0,75	0,71	0,01	0,00	0,13	0,14	0,00	0,19	0,00
	Etano	0,00	0,00	0,00	0,09	0,20	0,03	0,04	0,04	0,00	0,82	0,00	0,00	0,00	0,00
20	Metano	0,00	0,00	0,03	0,41	1,17	0,03	0,09	0,09	0,00	1,78	0,00	0,00	0,00	0,00
	Dietil éter	0,01	0,00	0,01	0,27	0,09	0,37	0,35	0,36	0,00	7,09	0,04	0,00	0,06	0,00
	n-butiraldehído	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
25	n-butanol	0,00	0,01	0,00	0,12	0,00	0,18	0,17	0,19	0,25	0,01	0,00	0,00	0,00	4,53
	Sec-butanol	0,00	0,01	0,00	0,26	0,00	0,38	0,36	0,51	0,67	0,05	0,00	0,00	0,00	12,15
	Butan-2-ona	0,01	0,00	0,01	0,10	0,01	0,14	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
30	Acetato de n-butilo	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,08	0,07	0,07	0,10	0,01	0,00	0,00	0,00	1,81
	Acetato de sec-butilo	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03	0,03	0,03	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,73
	Butirato de etilo	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,07	0,06	0,06	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	1,63
35	Dibutil éter	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18
	n-hexanol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18
	Iso-butanol	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18
	Otros	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,04	0,03	0,03	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,91
40	Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

La figura 2 es un diagrama triangular que ilustra las características de destilación de mezclas de etanol, agua y acetato de etilo a 760 mm de Hg ($1,01 \times 10^6$ Pa) en la que se dibujan líneas de destilación para mezclas diferentes de los tres componentes. La figura 3 es un diagrama similar que ilustra las características de destilación del mismo sistema ternario a 9308 mm de Hg ($12,41 \times 10^6$ Pa). Se apreciará que hay diferencias significativas entre las líneas de destilación observadas a diferentes presiones de funcionamiento. En la figura 2 se indica mediante el punto A la composición de una alimentación típica como podría ser proporcionada en la línea 39 de la planta de la figura 1. El punto B indica la composición de la corriente de arrastre secundaria en la línea 51 para esta alimentación. El punto C indica la composición de la corriente de la parte inferior resultante en la línea 41 y el punto D indica la composición de la corriente en la línea 61. La composición de alimentación efectiva a la columna 40 se extiende sobre la intersección de la línea recta que une A y D con la línea recta que une los puntos B y C. En la figura 3 los puntos B y D representan las mismas composiciones con los puntos correspondientes en el diagrama triangular de la figura 2. El punto E representa la composición del acetato de etilo sustancialmente puro recuperado en la línea 45.

La invención se describe adicionalmente en los siguientes Ejemplos.

Ejemplos 1 a 5

Estos ejemplos investigaron la deshidrogenación de etanol a acetato de etilo en presencia de hidrógeno. El aparato utilizado incluía un reactor de deshidrogenación hecho de tubería de acero inoxidable que contenía una carga de catalizador de óxido de cobre reducido y que fue sumergido en un baño de aceite caliente para fines de calentamiento.

Al principio se colocó en el reactor una carga de 200 ml de un catalizador de óxido de cobre tabulado bajo la designación E408Tu de Mallinckrodt Specialty Chemicals que a continuación se purgó con nitrógeno a 14,5 bares ($14,5 \times 10^5$ Pa). Se pasó sobre el catalizador una mezcla gaseosa de H_2 diluido en N_2 a 3 bares (3×10^5 Pa) a una

ES 2 276 533 T3

velocidad de 600 litros estándares por hora durante 60 horas con el fin de llevar a cabo una reducción catalítica. El baño de aceite fue aumentado a la temperatura indicada en la Tabla 3 a continuación. El gas de alimentación a continuación fue cambiado a hidrógeno puro.

En funcionamiento se introdujo hidrógeno al reactor de deshidrogenación a una velocidad de 2 litros estándares por hora mediante un regulador de presión y un controlador de flujo a través de una línea que estaba sumergida en la parte inferior del baño de aceite. Una corriente de etanol cuya composición se dispone en la Tabla 3 se alimentó como líquido a una velocidad de 200 ml/h a un vaporizador y se mezcló con hidrógeno. La mezcla de vapor resultante de etanol e hidrógeno se suministró al reactor de deshidrogenación.

Los productos de reacción se enfriaron y el líquido condensado se analizó mediante cromatografía de gases. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.

TABLA 3

Ejemplo nº	Alimentación	1	2	3	4	5
Temperatura (°C)	-	225	224	224	223	224
Presión (bar)(10 ⁵ Pa)	-	4,53	2,74	7,91	28,6	47,0
Análisis de Producto (%pt)						
Acetaldehído	0,007	2,578	5,317	1,388	0,114	0,027
Metanol	0,064	0,063	0,087	0,034	0,013	0,011
Dietil éter	0,108	0,133	0,120	0,139	0,167	0,185
Etanol	95,093	63,184	66,778	64,050	67,236	72,676
Acetona	0,007	2,264	2,883	1,679	0,630	0,326
Iso-propanol	3,403	1,582	1,081	2,114	3,210	3,511
Éter de diisopropilo	0,116	0,139	0,134	0,138	0,136	0,138
n-butaraldehído	0	0,012	0,010	0,006	0,004	0,005
Acetato de etilo	0,030	25,605	18,935	27,087	26,377	21,107
Butan-2-ona	0,005	1,230	1,655	0,661	0,074	0,015
Sec-butanol	0,004	0,768	0,543	0,761	0,360	0,174
Acetato de isopropilo	0	0,184	0,144	0,040	0,316	0,318
Pentan-2-ona	0	0,316	0,309	0,233	0,055	0,010
n-butanol	0,097	0,329	0,410	0,274	0,203	0,431
Sec-pentanol	0	0,138	0,075	0,180	0,148	0,087
Acetato de sec-butilo	0	0,058	0,037	0,057	0,052	0,044
Butirato de etilo	0	0,132	0,115	0,093	0,030	0,075
Acetato de n-butilo	0	0,123	0,096	0,086	0,022	0,076
Agua	0,540	0,789	0,920	0,660	0,450	0,460
Otros	0,526	0,373	0,351	0,320	0,403	0,324
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

ES 2 276 533 T3

Ejemplos 6 a 9

En estos ejemplos se investigó la hidrogenación selectiva de compuestos carbonilo reactivos en presencia de acetato utilizando un reactor de hidrogenación construido de acero inoxidable que estaba sumergido en un baño de aceite caliente para fines de calentamiento.

En funcionamiento se introdujo hidrógeno al reactor que contenía una carga de un catalizador granular de rutenio al 5% sobre carbono de Englehard mediante un regulador de presión y un controlador de flujo.

Al principio se colocó en el reactor una carga de 100 ml del catalizador granular que a continuación fue suministrado con hidrógeno a una presión de 7,9 bares ($7,9 \times 10^5$ Pa) y se calentó a 180-200°C desde temperatura ambiente a una velocidad de 20°C por hora. El reactor se mantuvo a 180-200°C durante una hora y a continuación se enfrió. Al final de este procedimiento el catalizador fue completamente reducido.

La mezcla de productos de reacción de deshidrogenación cuya composición se dispone bajo "Alimentación" en la Tabla 4 se introdujo en un calentador a una velocidad de 130 ml/h y se mezcló con 7,8 litros estándares por hora de hidrógeno antes de la admisión al reactor de hidrogenación selectiva. El producto de reacción se enfrió y el líquido condensado se analizó mediante cromatografía de gases. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.

TABLA 4

Ejemplo nº	Alimentación	6	7	8	9
Temperatura (°C)	-	91	80	72	110
Presión (bar)(10^5 Pa)	-	14,2	14,2	14,4	14,1
Análisis de Producto (%pt)					
Acetaldehído	0,904	0,034	0,040	0,038	0,039
Dietil éter	0,579	0,428	0,418	0,417	0,419
Etanol	68,223	70,040	70,121	70,163	70,301
Acetona	2,282	traza	traza	traza	traza
Iso-propanol	1,004	3,232	3,233	3,213	3,231
Diisopropil éter	0,003	0,098	0,097	0,097	0,097
n-butiraldehído	0,010	traza	traza	traza	traza
Acetato de etilo	23,263	22,572	22,464	22,437	22,396
Butan-2-ona	0,170	0,002	0,004	0,007	0,003
Sec-butanol	0,371	0,567	0,566	0,560	0,567
Acetato de isopropilo	0,186	0,185	0,184	0,184	0,184
n-butanol	0,507	0,730	0,770	0,776	0,570
Agua	1,410	1,170	1,170	1,200	1,270
Otros	1,088	0,942	0,933	0,908	0,923
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Notas: la cantidad aumentada de n-butanol apreciada en los Ejemplos 6 a 9 comparada con la cantidad de alimentación se puede atribuir no sólo al n-butanol formado por hidrogenación del n-butiraldehído presente en la alimentación (la cantidad del cual es, en cualquier caso, difícil de medir) sino también a la hidrogenación de otros productos que contienen grupos C_{4+} y que se incluyen en la figura dados por "otros" en la alimentación.

ES 2 276 533 T3

Ejemplos 10 a 12

Se repitió el procedimiento general de los ejemplos 6 a 9 utilizando una alimentación diferente y condiciones de reacción diferentes. Los resultados se disponen en la Tabla 5 a continuación.

TABLA 5

Ejemplo nº	Alimentación	10	11	12
Temperatura (°C)	-	79	98	119
Presión (bar)(10 ⁵ Pa)	-	42,6	42,1	42,5
Análisis de Producto (%pt)				
Acetaldehído	0,952	0,006	0,006	0,006
Dietil éter	0,030	0,030	0,029	0,033
Etanol	64,703	65,930	66,034	65,627
Acetona	traza	0	0	0
Iso-propanol	0,022	0,032	0,035	0,038
n-butiraldehído	traza	0	0	0
Acetato de etilo	31,692	31,410	31,155	31,409
Butan-2-ona	0,301	traza	traza	traza
Sec-butanol	0,487	0,803	0,806	0,810
n-butanol	0,560	0,588	0,596	0,573
Agua	0,620	0,600	0,700	0,890
Otros	0,633	0,601	0,639	0,613
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Ejemplo 13

Una mezcla que contenía etanol, agua, acetato de etilo y otros componentes se destiló en un aparato de destilación de alimentación continua de laboratorio con la disposición general de columnas 40 y 52 de la figura 1, excepto que la línea 51 recibió el condensado de la línea 50, en vez de una corriente de arrastre secundaria de una salida colocada de algo más abajo en la columna 40. Se suministró a la columna 40 un exudado de nitrógeno libre de O₂ para asegurar que el oxígeno fuera excluido de la columna 40 con el fin de impedir la oxidación de cualesquiera componentes sensibles al oxígeno en la alimentación en la línea 39 tales como aldehídos. Así la columna 40 funcionó a unos pocos milibares por encima de la presión atmosférica. La alimentación a la columna 30 fue vaporizada en una corriente de nitrógeno libre de O₂ antes de la introducción en la columna 40. La temperatura de reflujo en la columna 40 fue 64°C, la temperatura superior fue 72°C y la temperatura en la parte inferior de la columna fue 73°C. La relación de reflujo fue 5:1. La presión de funcionamiento en la columna 52 fue 12,4 bares (1,24 x 10⁶ Pa). La temperatura superior fue 160°C, la temperatura de reflujo fue 153°C y la temperatura del hervidor fue 204°C. La relación de reflujo fue 2,8:1. La columna de destilación tenía 3 termopares colocados cerca de la parte superior, a medio punto y cerca de la parte inferior, las lecturas de los cuales fueron 163°C, 180°C y 180°C, respectivamente. Los resultados obtenidos se listan en la Tabla 6 en la que las cantidades están de % en peso.

ES 2 276 533 T3

TABLA 6

Línea nº	39	51	41	61	53
Acetaldehído	0,009	0,007	0,013	0,446	
Metanol	0,090	0,141		0,199	
Dietil éter	0,073	0,113		0,226	
Etanol	57,626	31,077	96,579	71,382	0,064
Iso-propanol	0,027		0,087		
Acetato de etilo	40,514	68,021	0,018	24,811	99,890
Butan-2-ol	0,548		1,499		
n-butanol	0,192	0,021	0,519		0,010
Butirato de etilo	0,117		0,307		
Acetato de butilo	0,136		0,358		
Agua	0,550	0,590	0,330	2,920	0,010
Desconocidos "ligeros"	0,020	0,029		0,003	
Desconocidos "pesados"	0,098	0,001	0,290	0,013	0,026
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la purificación de una alimentación no purificada a partir de la producción de un alcanato de alquilo, que comprende un alcanato de alquilo que contiene hasta 12 átomos de carbono, que comprende:

(a) proporcionar una alimentación impura que contiene un alcanato de alquilo que contiene hasta 12 átomos de carbono y al menos uno de alcohol y agua, conteniendo dicha alimentación además al menos una impureza que se selecciona de un aldehído y una cetona y que contiene el mismo número de átomos de carbono que dicho alcanato de alquilo;

(b) poner en contacto dicha alimentación no purificada con un catalizador de hidrogenación selectiva en presencia de hidrógeno en una zona de hidrogenación selectiva mantenida bajo condiciones de hidrogenación selectivas efectivas para la hidrogenación selectiva de impurezas que contienen grupos carbonilo reactivos para hidrogenar dichas impurezas a los alcoholes correspondientes;

(c) recuperar de la zona de hidrogenación selectiva una mezcla de productos de reacción selectivamente hidrogenados que comprende dicho alcanato de alquilo, hidrógeno y dichos alcoholes correspondientes;

(d) destilar material de la mezcla de productos de reacción selectivamente hidrogenados en una o más zonas de destilación para producir un alcanato de alquilo sustancialmente puro de la misma; y

(e) recuperar dicho alcanato de alquilo sustancialmente puro.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la alimentación no purificada comprende un producto de reacción obtenido mediante conversión de un alcohol a dicho alcanato de alquilo mediante un procedimiento seleccionado de:

(i) deshidrogenación,

(ii) oxidación,

(iii) reacción con un aldehído, y

(iv) oxidación al aldehído correspondiente;

seguido por la reacción de Tischenko.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicho alcanato de alquilo es un alcanato C_{2+} de alquilo C_{2+} .

4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho alcanato de alquilo de selecciona de acetato de etilo, propionato de n-propilo y butirato de n-butilo.

5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho alcanato de alquilo es acetato de etilo.

6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que las condiciones de hidrogenación selectiva de la etapa (b) incluyen la utilización de una relación molar alimentación:hidrógeno de desde 1000:1 hasta aproximadamente 1:1, una presión parcial combinada de alimentación e hidrógeno de desde 5 bares (5×10^5 Pa) hasta 80 bares (8×10^6 Pa), y una temperatura en el intervalo desde 40°C hasta 120°C.

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la presión parcial combinada de alimentación e hidrógeno en la etapa (b) es desde 25 bares ($2,5 \times 10^6$ Pa) hasta 50 bares (5×10^6 Pa).

8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el catalizador de hidrogenación selectiva comprende un metal seleccionado de níquel, paladio, platino, rutenio, rodio y renio.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el catalizador comprende rutenio sobre carbono.

10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la velocidad de suministro de la alimentación no purificada a la zona de hidrogenación selectiva corresponde a una velocidad de líquido espaciada por hora (LHSV) de desde 0,1 h^{-1} hasta 2,0 h^{-1} .

11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la alimentación no purificada es una alimentación de acetato de etilo no purificada que contiene, además de acetato de etilo e impurezas, también agua y etanol en el que la etapa (d) comprende suministrar material de la mezcla de productos de reacción selectivamente hidrogenados a una primera zona de destilación mantenida bajo condiciones efectivas de destilación

ES 2 276 533 T3

de la misma de un primer destilado que comprende acetato de etilo, etanol y agua, recuperar un primer destilado que comprende acetato de etilo, etanol y agua de la primera zona de destilación y un producto de la parte inferior que comprende etanol y agua, suministrar material del primer destilado a una segunda zona de destilación mantenida bajo condiciones de destilación efectivas de la misma de un segundo destilado que comprende etanol, agua y acetato de etilo y para dar un producto en la parte inferior de acetato de etilo sustancialmente puro, y recuperar un producto de la parte inferior de acetato de etilo sustancialmente puro de la segunda zona de destilación.

12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la primera zona de destilación funciona a una presión menor de 4 bares (4×10^5 Pa).

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en el que la primera zona de destilación funciona a una presión de desde 1 bar (10^5 Pa) hasta 2 bares (2×10^5 Pa).

14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que la segunda zona de destilación funciona a una presión de desde 4 bares (4×10^5 Pa) hasta 25 bares ($2,5 \times 10^6$ Pa).

15. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el que la segunda zona de destilación funciona a una presión de desde 9 bares (9×10^5 Pa) hasta 15 bares ($1,5 \times 10^6$ Pa).

16. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, en el que una corriente rica en etanol se recupera de la parte inferior de la primera zona de destilación, mientras que una corriente superior que contiene componentes "ligeros" presentes en la mezcla de productos de reacción selectivamente hidrogenados se recupera de la primera zona de destilación, y en el que el primer destilado comprende un corriente de arrastre líquida que se recupera de una región más arriba de la primera zona de destilación y que comprende acetato de etilo, etanol, agua y cantidades minoritarias de otros componentes.

17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, en el que la corriente rica en etanol recuperada de la parte inferior de la primera zona de destilación se somete a tratamiento para eliminación del agua de la misma por lo que se produce una corriente de etanol relativamente seca.

18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16 ó 17, en el que el primer destilado se pasa a una segunda zona de destilación que funciona a una presión de desde 9 bares (9×10^5 Pa) hasta 15 bares ($1,5 \times 10^6$ Pa) absolutos.

19. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, en el que el segundo destilado se recupera como una corriente superior de la segunda zona de destilación, mientras que un producto de la zona inferior que comprende acetato de etilo sustancialmente puro se recupera de la segunda zona de destilación, siendo devuelto el segundo destilado a la primera zona de destilación en un punto por encima del punto de alimentación de los productos licuables de la mezcla de productos de reacción selectivamente hidrogenados.

20. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la etapa (d) comprende la destilación extractiva con un agente de extracción que comprende polietilenglicol y dipropilenglicol, dietilenglicol o trietilenglicol.

21. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la etapa (d) comprende la destilación extractiva en presencia de un agente de extracción que contiene sulfóxido de dimetilo.

22. Procedimiento para la producción de alcanato de alquilo que contiene hasta 12 átomos de carbono mediante deshidrogenación de un alcohol que comprende:

i) poner en contacto una mezcla de vapor que contiene un alcohol e hidrógeno con un catalizador de deshidrogenación en una zona de deshidrogenación mantenida bajo condiciones efectivas de deshidrogenación de un alcohol para dar un alcanato de alquilo que contiene hasta 12 átomos de carbono;

ii) recuperar de la zona de deshidrogenación una mezcla de productos de reacción intermedios que comprende hidrógeno y productos licuables que comprende dicho alcanato de alquilo, dicho alcohol, hidrógeno e impurezas que contienen grupos carbonilo reactivos;

iii) someter al menos una porción de los productos licuables de la mezcla de productos de reacción intermedios como alimentación no purificada a un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21.

23. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22, en el que las condiciones de deshidrogenación incluyen la utilización de una relación molar alcohol:hidrógeno de desde 1:10 hasta 1000:1, una presión parcial combinada de alcohol e hidrógeno de desde 3 bares (3×10^5 Pa) hasta 50 bares (5×10^6 Pa) y una temperatura en el intervalo de desde 100°C hasta 260°C.

24. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 23, en el que las condiciones de deshidrogenación incluyen la utilización de una presión parcial combinada de alcohol e hidrógeno de al menos 6 bares (6×10^5 Pa) hasta 30 bares (3×10^6 Pa).

ES 2 276 533 T3

25. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24, en el que las condiciones de deshidrogenación incluyen la utilización de una temperatura entre 200°C y 250°C.

26. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 26, en el que el catalizador de deshidrogenación es un catalizador que contiene cobre que comprende, antes de reducción, óxido de cobre sobre alúmina.

27. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 25, en el que la velocidad de suministro de la alimentación a la zona de deshidrogenación corresponde a una velocidad de líquido espaciada por hora (LHSV) de desde 0,5 h⁻¹ hasta 1,0 h⁻¹.

28. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 27, en el que la alimentación no purificada contiene agua y etanol y en el que en la etapa (d) se recupera una corriente de etanol para reciclar a la zona de deshidrogenación.

