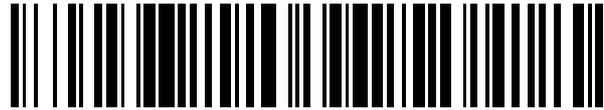


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 462 504**

51 Int. Cl.:

C07C 69/155 (2006.01)

C07C 67/54 (2006.01)

C07C 67/60 (2006.01)

C07C 29/09 (2006.01)

C07C 33/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2010 E 10784428 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 2513033**

54 Título: **Purificación del acetato de aliilo**

30 Prioridad:

17.12.2009 US 653677

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

23.05.2014

73 Titular/es:

LYONDELL CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.

(100.0%)

**Two Greenville Crossing 4001 Kennett Pike, Suite
238**

Greenville, DE 19807, US

72 Inventor/es:

HARRIS, STEPHEN, H. y

LIN, SHAW-CHAN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 462 504 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

Purificación del acetato de alilo

5 SECTOR DE LA INVENCION

La presente invención, se refiere a un procedimiento para purificar el acetato de alilo, el cual se produce mediante la acetoxilación del propileno

10 ANTECEDENTES Y TRASFONDO DE LA INVENCION

El alcohol alílico, es un valioso intermediario para la producción de derivados de ésteres de alilo, monómeros de alilo, 1,4-butanodiol, y polímeros tales como los copolímeros de alcoholes de estireno – alilo. El alcohol alílico, puede producirse mediante la isomerización del óxido de propileno, pero éste puede también producirse mediante la acetoxilación del propileno, seguido de la hidrólisis de acetato de alilo resultante.

La acetoxilación para producir el acetato de alilo, se lleva a cabo mediante propileno reactivo, ácido acético, y oxígeno, en la fase de vapor, en presencia de un catalizador de metal noble, tratándose éste, de una forma típica, del paladio. De una forma típica, se procede a poner en contacto una mezcla caliente de los reactivos, con un lecho de catalizador soportado sobre metal y, los productos, se separan mediante destilación.

La acetoxilación del propileno, se conoce bien y, en muchas referencias, se enseñan vías para la utilización de varios promotores, con objeto de mejorar el tiempo de vida del catalizador, mejorar la productividad, o mejorar otros importantes parámetros o resultados. Véase a dicho efecto, por ejemplo, la patente estadounidense U. S. nº 4. 647. 690 y la patente estadounidense U. S. nº 4. 571. 431, las cuales enseñan la forma de preparar el acetato de alilo, procediendo a hacer reaccionar el propileno, el ácido acético y el oxígeno, en presencia de paladio, de potasio, y de bismuto, en presencia de un promotor adicional de rubidio o de magnesio. Con objeto de facilitar unos pocos ejemplos adicionales, véanse las patentes estadounidenses U. S. nº 3. 925. 452, U. S. nº 3. 917. 676, U. S. nº 5. 011. 980, y U. S. nº 7. 265. 243.

Se han ideado una gran variedad de esquemas, con objeto de proceder a la purificación del acetato de alilo, producido por vía de la acetoxilación. De una forma usual, el acetato de alilo, se aísla como una corriente de la parte superior de cabeza, en una complicada serie de etapas, las cuales involucran una multiplicidad de destilaciones. Así, por ejemplo, Matsuoka et al. (Daicel, Publicación de Patente Japonesa, Nº H2 - 96 548), describe un procedimiento, en el cual, se procede a recuperar el acetato de alilo, a partir de una mezcla de reacción de acetoxilación, mediante la utilización de una serie de cinco columnas de destilación, (véase, a dicho efecto, la figura 1), aportando, cada una de ellas, unos considerables costes adicionales al proceso. En concordancia con la referencia indicada arriba, las dos últimas columnas (marcadas con los números 10 – 10 y 11 – 11, en la figura), no son necesarias, en el caso, en el cual, el producto de acetato de alilo, se convierte directamente en alcohol alílico. No obstante, quedan, todavía, tres columnas de destilación. En dos de las tres columnas (marcada con los números 5 – 5 y 8 – 8, en la figura), la totalidad del acetato de alilo, se recupera en la parte superior de cabeza, la cual es intensiva en cuanto a la energía. Así, de este modo, existe una necesidad en cuanto al hecho de poder recuperar el acetato de alilo, mientras que, al mismo tiempo, se eviten unos altos costes de capital y de energía de los esquemas de destilación de torres múltiples, que recuperen la totalidad del acetato de alilo, en la parte superior de cabeza.

De una forma ideal, el acetato de alilo, podría utilizarse para producir el alcohol alílico, sin la necesidad de recuperar el acetato de alilo, como un producto de destilación de la parte superior de cabeza (superior). Unas materias complicadas, no obstante, vienen representadas por las impurezas de alto punto de ebullición, las cuales se forman durante la acetoxilación. Una de tales tipos de impurezas, es la consistente en el diacetato de alilo, al cual se le conoce, también, con la denominación de diacetato de alilideno ó 1,1- diacetoxi- 2- propeno. Éste es, de una forma esencial, un acetal derivado de la reacción de la acroleína, y dos equivalentes de ácido acético. La mayor parte de la referencias las cuales discuten la fabricación del acetato de alilo, mediante acetoxilación, permanecen mudas (es decir, éstas no se mencionan), en cuanto a lo referente a la formación o a la eliminación del diacetato de alilo. No obstante, se han discutido vías para eliminar el diacetato de alilo, (véanse, a dicho efecto, por ejemplo, las Publicaciones Japonesas de Patente nºs 01- 250 338 (Daicel), H2- 96 548 (Daicel, discutida anteriormente, arriba), 61- 238 745 (Kuraray), y 53- 071 009 (Kuraray). De una forma usual, se procede a aislar una mezcla la cual contiene diacetato de alilo, como un vaciado o arrastre lateral, procedente de una torre de destilación, y que se ha calentado de una forma sencilla, para su conversión en una mezcla de acroleína, ácido acético, y diacetato de alilo no convertido.

Hemos discutido cuestiones a propósito de estos procedimientos anterior, en nuestra propia reciente solicitud de patente (véase, a dicho efecto, la solicitud de patente estadounidense copendiente U S 2010 / 0 197 977, registrada en fecha 5 de Febrero del 2009), la cual describe un procedimiento para la purificación de mezclas de acetoxilación, las cuales contienen diacetato de alilo. Procediendo a poner en contacto la mezcla de en la fase de vapor, con un catalizador ácido, sólido, procedimos a descomponer, de una forma efectiva, el diacetato de alilo, convirtiéndolo en

acroleína, y procedimos a su eliminación, retirándolo de la corriente intermediaria. Esto, permitió la eliminación del diacetato de alilo, normalmente considerado como una impureza "grave", como el producto más volátil de la reacción, la acroleína. Una vía para practicar este proceso, es el que involucra a la acetoxilación, la descomposición de diacetato de alilo, con objeto de retirar y reciclar el propileno no reaccionado, y la destilación, con objeto de eliminar la acroleína, como una impureza ligera.

Otras impurezas, complican adicionalmente los esquemas que contemplan la recuperación del acetato de alilo purificado, al mismo tiempo que evitan su recuperación en la parte superior de cabeza. Tal y como se discutirá posteriormente, más abajo, descubrimos el hecho de que, la acroleína - generada a partir de la descomposición del diacetato de alilo ó, de otro modo, que se encuentra presente - reacciona con el ácido acético, bajo unas condiciones normalmente presentes en el calderín de la columna de recuperación del propileno, para proporcionar el 3-acetoxipropionaldehído, una grave impureza que no se ha reconocido previamente, si bien, ésta es difícil de separar del acetato de alilo.

De una forma desafortunada, las impurezas graves (el diacetato de alilo, y el 3-acetoxipropionaldehído), no pueden ignorarse de una forma sencilla. Si se hace que éstas pasen a través de la etapa de la hidrólisis del acetal de alilo, éstas pueden entonces reaccionar con la resina intercambiadora de iones, la cual se ha utilizado para catalizar la hidrólisis, regenerándose, con ello, la acroleína. Esta acroleína, puede envenenar la resina forzando con ello, finalmente, a la parada del reactor, para la retirada y la regeneración del lecho.

En resumen, existe una necesidad, en cuanto al hecho de poder disponer de un vía mejor para proceder a la purificación del acetato de alilo, el cual se produce mediante la acetoxilación del propileno. Un procedimiento preferido, podría facilitar la recuperación del acetato de alilo purificado, como producto del fondo, al mismo tiempo que, simultáneamente, se eliminan las impurezas de un alto punto de ebullición. Un procedimiento ideal, podría practicarse comercialmente, conjuntamente con la fabricación de dos etapas del alcohol alílico, a partir del propileno, vía la acetoxilación y la hidrólisis del acetato de alilo.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención, se refiere a un procedimiento para la purificación del acetato de alilo. Se procede, según la invención, a destilar una mezcla de acetoxilación, a una elevada temperatura, con objeto de eliminar el propileno, y generar una primera mezcla del fondo, la comprende acetato de alilo, ácido acético, acroleína, diacetato de alilo, y 3-acetoxipropionaldehído. La primera mezcla del fondo, se vaporiza, mediante evaporación instantánea y, el vapor resultante, se pone en contacto con un catalizador ácido, sólido, bajo unas condiciones que sean efectivas para descomponer el diacetato de alilo y el 3-acetoxipropionaldehído. A continuación, se procede a destilar el producto vaporizado mediante evaporación instantánea, el cual comprende acetato de alilo, ácido acético, y acroleína, con objeto de eliminar la acroleína y generar una segunda mezcla del fondo, la cual comprended acetato de alilo y ácido acético. La segunda mezcla del fondo, puede utilizarse para fabricar el alcohol alílico.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Una mezcla de acetoxilación, es el material de partida para el procedimiento de purificación del acetato de alilo, correspondiente a la presente invención. Mediante la expresión "mezcla de acetoxilación", se pretende dar a entender una mezcla, la cual comprende acetato de alilo, ácido acético y propileno. Tales tipos de mezclas, se obtienen, normalmente, cuando se procede a hacer reaccionar el propileno, el ácido acético y el oxígeno, en presencia de un catalizador de metal noble, bajo unas condiciones que sean efectiva para generar el acetato de alilo, el cual es producto final deseado, conjuntamente con unas proporciones menores de impurezas, las cuales, de una forma típica, incluyen a la acroleína y al diacetato de alilo. De una forma usual, se encuentran también presentes el agua y otros componentes, en la mezcla de acetoxilación. El contenido exacto de la mezcla de acetoxilación, dependerá de la naturaleza del procedimiento particular de acetoxilación, de la elección del catalizador, del equipo, de las condiciones de reacción, y de otros factores adicionales. No obstante, una mezcla típica de ecetoxilación, contiene (referido a porcentaje en peso): propileno (20 % - 60 %), acetato de alilo (5 % - 40 %), y ácido acético (10 % - 50 %). La mezcla de acetoxilación, puede también contener agua (de un 1 % a un 10 %), acroleína (de un 0,01 % a un 2 %), y diacetato de alilo (de un 0,1 % a un 10 %).

La mezcla de acetoxilación, se genera, de la forma más común, mediante procedimientos los cuales son ya bien conocidos, y éstos se encuentran descritos, por ejemplo, en las patentes estadounidenses U. S. nº 7. 265. 243; U. S. nº 5. 011. 980; 4. 647. 690; U. S. nº 4. 571. 431; U. S. nº 3. 925. 452; y U. S. nº 3. 917. 676. Tal y como se ha discutido anteriormente, arriba, se utiliza un catalizador de metal noble, de una forma preferible, de paladio y, el catalizador, de una forma ventajosa, se combina con otros metales o promotores,, con objeto de incrementar la actividad, prolongar el tiempo de vida del catalizador, o mejorar la conversión y la selectividad. Una mezcla de acetoxilación apropiada para su uso en el procedimiento en concordancia con la presente invención, es la que se produce procediendo a hacer reaccionar el propileno, el ácido acético, y el oxígeno, en presencia de paladio soportado sobre alúmina, y que se promociona o fomenta con oro y con un acetato de metal alcalino, tales como el acetato potásico o el acetato de cesio.

En una primera etapa del procedimiento en concordancia con la presente invención, se procede a destilar una mezcla de acetoxilación, a una elevada temperatura, con objeto de eliminar el propileno y generar una "primera mezcla del fondo". De una forma preferible, la mezcla de acetoxilación, sale de la unidad de acetoxilación, a una temperatura cercana a la de la temperatura de reacción, y se comprime, previamente a su entrada en la unidad de destilación. La destilación, se lleva a cabo a una elevada temperatura, bajo unas condiciones de temperatura, las cuales sean efectivas para eliminar el propileno en la parte superior de cabeza, al mismo tiempo se mantengan otros materiales volátiles, en la primera mezcla de la parte superior de cabeza. Se prefiere, una presión que sea lo suficientemente alta, como para minimizar o eliminar la necesidad de una refrigeración, para recolectar el propileno de la parte superior de cabeza. La mezcla de acetoxilación, se ha descrito ya, anteriormente, arriba.

La primera mezcla de la parte del fondo, comprende acetato de alilo, ácido acético, acroleína, y diacetato de alilo. Las cantidades típicas, (referidas a porcentajes en peso), en la primera mezcla del fondo, son: acetato de alilo (10 % - 50 %); ácido acético (50 % - 90 %), acroleína (0,01 % - 2 %); y diacetato de alilo (0,1 % -10 %). Adicionalmente, además, la primera mezcla del fondo, incluye 3-acetoxi-propionaldehído, una impureza, la cual se forma, de una forma aparente, en la sección del calderín de la columna de destilación, pero la cual no se ha reconocido hasta ahora. La cantidad de 3-acetoxipropionaldehído generado, es reducida, pero ésta, es significativa, siendo ésta, de una forma típica, de unas pequeñas partes por millón, en la mezcla del fondo. La cantidad, es significativa, debido al hecho de que, ésta, es usualmente suficiente, como para envenenar la resina de intercambio de iones, normalmente utilizada, para hidrolizar el acetato de alilo y producir el alcohol alílico.

La destilación de la mezcla de acetoxilación, se lleva a cabo a una elevada presión. La presión utilizada en este proceso de destilación, es suficiente, con objeto de mantener los orgánicos ligeros distintos del propileno, procedentes de la destilación de la parte superior de cabeza. La presión, de una forma preferible, la correspondiente a un valor suficiente como para evitar la necesidad de aportar refrigeración, en la recolección del propileno en la parte superior de cabeza. De una forma preferible, la presión, es la correspondiente a un valor superior a los (50 psia) 0,345 Mpa-a, siendo ésta, de una forma preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los (100 psia hasta 500 psia) 0,689 MPa-a hasta los 3,44 MPa-a y, de una forma más preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 1,38 MPa-a hasta los 2,07 MPa-a (200 psia hasta 300 psia). La temperatura del calderín, en la columna de destilación, se mantiene, de una forma preferible, a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 180 °C hasta los 230 °C, siendo ésta, de una forma más preferible, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 190 °C hasta los 210 °C. El propileno, se elimina, de una forma preferible, a una temperatura de la parte superior de cabeza, correspondiente a un valor superior a los 10 °C y, de una forma más preferible, a una temperatura en la parte superior de cabeza, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 20 °C hasta los 50 °C.

En una segunda etapa del procedimiento, la primera mezcla del fondo, se vaporiza mediante evaporación instantánea (denominado proceso de vaporización flash). La vaporización flash, o vaporización mediante evaporación instantánea, se refiere a un proceso, en el cual, una mezcla líquida, mantenida a unos altos niveles de temperatura y de presión, se despresuriza rápidamente y, mediante este proceso, se transforma completamente o casi completamente, en la fase de vapor. El calor latente contenido en la primera mezcla del fondo, se vaporiza rápidamente, cuando la presión, en la mezcla, se reduce o se libera (se descarga). El vapor resultante, se pone en contacto, de una forma preferible, inmediatamente, con catalizador ácido, sólido, bajo unas condiciones, las cuales sean efectivas, como para descomponer por los menos una porción del diacetato de alilo y del 3-acetoxipropionaldehído, presentes en la primera mezcla de los fondos, para proporcionar el ácido acético y la acroleína.

Así, de este modo, el producto sometido a vaporización mediante el proceso de evaporación instantánea (vaporización flash), el cual resulta de la puesta en contacto de la mezcla del fondo con el catalizador de ácido sólido, comprende acetato de alilo, ácido acético, y acroleína. Las cantidades típicas (referidas a porcentajes en peso), en el producto vaporizado mediante proceso de evaporación instantánea (vaporización flash), son las siguientes: acetato de alilo (10 % - 50 %); ácido acético (50 % - 90 %); y acroleína (0,01 % - 10 %). El producto acabado, sometido a vaporización flash, de una forma típica, contiene también agua (1 % - 10 %). Dos impurezas de alto punto de ebullición, se convierten, de una forma efectiva, en una sola impureza de bajo punto de ebullición (acroleína). El acetato de alilo, de una forma esencial, un acetal, se "descompone" o se convierte en un equivalente de acroleína, y dos equivalentes de ácido acético, mientras que, el 3-acetoxipropionaldehído, proporciona un equivalente de cada uno de estos compuestos, es decir, de acroleína y de ácido acético. La acroleína, es más volátil que el ácido acético o que el acetato de alilo, de tal forma, éste, pueda eliminarse, de una forma conveniente, en la siguiente etapa, como un corte de destilación de la parte superior de cabeza. De una forma ideal, la mayor parte, o la totalidad del diacetato de alilo, y del 3-acetoxipropionaldehído presente en la mezcla de acetoxilación, se convierte en acroleína. Los grados típicos de conversión, para cada uno de ellos, son los correspondientes a un rango comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 50 % hasta un 100 %, de una forma general, de por lo menos un 75 % y, de una forma más típica, desde un 85 % hasta un 99 %.

Los catalizadores ácidos, sólidos, son lo suficientemente ácidos, como para convertir por lo menos una porción (de una forma preferible, la totalidad) del diacetato de alilo y del 3-acetoxipropionaldehído contenido en la primera mezcla del fondo, en acroleína. No obstante, el catalizador ácido, sólido, debería fomentar la conversión, sin perturbar el deseado producto consistente en el acetato de alilo. En el caso en el que, el catalizador ácido, sólido, sea demasiado agresivo, puede entonces tener lugar una reacción secundaria, en la cual, el acetato de alilo y el ácido acético, reaccionen, para proporcionar diacetatos de propilenglicol; de una forma preferible, se evita esta reacción secundaria.

Los catalizadores ácidos, sólidos, apropiados, incluyen, de una forma general; las mezclas de óxidos (sílice - alúminas, sílice - titanias, sílice - borias, sílice - circonias, sílice - magnesias, y por el estilo); los tamices moleculares y las zeolitas; las resinas intercambiadoras de iones; los heteropoliácidos; los óxidos inorgánicos, los sulfatos, los nitratos; los fosfatos (como, por ejemplo, los AIPOs y los SAPOs), y los haluros; los carbonos activos; y por el estilo; y también las mezclas de éstos. Los catalizadores sólidos adicionales, los cuales son apropiados, se describen en las solicitudes de patente estadounidense U. S. nº 7. 344. 635 y U. S. nº 5. 326. 923, y en K. Tanabe et al., *New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties*, - Nuevos ácidos y bases sólidos: Sus Propiedades Catalíticas -, Elsevier, New York (1989). Los catalizadores ácidos, sólidos, tienen una acidez relativamente baja. Las sílice - alúminas y las Y- zeolitas que contienen amoníaco o metal, son las que se prefieren, de una forma particular. Los catalizadores ácidos, sólidos, apropiados, incluyen a los catalizadores de sílice - alúmina, del tipo Davicat® SMR (producto fabricado por parte de la firma GraceDavison), y por el estilo. El catalizador ácido, sólido, puede utilizarse en cualquier forma o conformación que se desee, como, por ejemplo, en forma de materia en polvo, en forma de gránulos, en forma de tabletas, en forma de materias extrusionadas, o por el estilo.

La primera mezcla del fondo vaporizada mediante proceso de evaporación instantánea (vaporización flash) y el catalizador ácido, sólido, de una forma preferible, se ponen en contacto a una presión correspondiente a aproximadamente la presión atmosférica y a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 60 °C hasta los 200 °C, siendo dicha temperatura, de una forma más preferible, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 140 °C hasta los 190 °C.

Después de haber procedido al tratamiento con catalizador ácido, sólido, la mayor parte del producto sometido a tratamiento de vaporización mediante evaporación instantánea (procedimiento flash), se destila, con objeto de eliminar la acroleína, de una forma preferible, como un corte de la parte superior de cabeza, y generar así, de este modo, una segunda mezcla del fondo, la cual comprende acetato de alilo y ácido acético. Las cantidades típicas, (referidas a porcentajes en peso), en la segunda mezcla del fondo, son: acetato de alilo (10 % - 50 %) y ácido acético (50 % - 90 %). La segunda mezcla del fondo, incluye también, de una forma usual, agua, y algo de alcohol alílico. Esta destilación, se lleva a cabo, de una forma preferible, a una presión correspondiente a aproximadamente la temperatura ambiente. De una forma preferible, la acroleína, se elimina, en la parte superior de cabeza, a una temperatura inferior a los 80 °C, de una forma más preferible, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes que van desde los 50 °C hasta los 70 °C y, de mayormente preferible, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes que van desde los 55 °C hasta los 65 °C. De una forma preferible, la temperatura del calderín, en la columna de destilación, se mantiene a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 80 °C hasta los 150 °C, siendo dicha temperatura, de una forma más preferible, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 100 °C hasta los 130 °C. Debido al hecho de que, esta destilación, se lleva a cabo a una temperatura relativamente baja, la acroleína, tiende a no reaccionar con el ácido acético, para producir el 3-acetoxipropionaldehído, en esta columna.

La segunda mezcla del fondo es, esencialmente, una corriente de acetato de alilo mejorada, la cual tiene un limitado valor en sí misma y en cuanto a éste. No obstante, ésta es perfectamente apropiada para su uso como una primera materia, en una reacción de hidrólisis, para producir un alcohol alílico, un compuesto éste utilizado para la fabricación del 1,4 - butanodiol, de pesticidas, de fármacos, y de una variedad de resinas de polímeros, incluyendo a la resina CR - 39, y a los copolímeros estireno - alcohol alílico. Puede(n) utilizarse cualquier o cualesquiera reactivo(s) apropiado(s), para la hidrólisis del acetato de alilo, al alcohol alílico. En un procedimiento preferido, se procede a poner en contacto la segunda mezcla del fondo, con agua y con un catalizador ácido, sólido, de una forma preferible, una resina intercambiadora de iones, ácida, en concordancia con procedimientos que son bien conocidos, bajo unas condiciones que sean efectivas para convertir por lo menos una porción del acetato de alilo en alcohol alílico. Se procede, a continuación, a recuperar el alcohol alílico, y éste se purifica, mediante técnicas convencionales. De una forma típica, se utiliza una resina a base de ácido sulfónico (tal como por ejemplo la consistente en Amberlyst 15). Véanse, a dicho efecto, la patentes estadounidense U. S. nº 3. 970. 713, la patente británica nº 1. 306. 219, y la solicitud de patente estadounidense U. S. nº 2006 / 0 084 829.

El procedimiento correspondiente a la presente invención, ofrece muchas ventajas, incluyendo, por lo menos, una de entre las siguientes:

1. La conversión de impurezas con un alto punto de ebullición, en acroleína. Debido al hecho de que, el diacetato de alilo y el 3-acetoxipropionaldehído se convierten en acroleína, las impurezas con un alto punto de ebullición, se eliminan, a favor de una impureza con un bajo punto de ebullición. Esto facilita la purificación del acetato de alilo,

mediante destilación, con objeto de eliminar tan solo la mitad de una pequeña fracción de material de bajo punto de ebullición, como un corte de la parte superior de cabeza. En procedimientos de purificación que son más convencionales, la persona experta en el arte especializado de la técnica, destila la mayor parte, o la totalidad del acetato de alilo deseado, con objeto de dejar las impurezas de alto punto de ebullición, detrás, en un residuo. Una alternativa de este tipo, es intensiva en cuanto a lo referente a la energía, es prohibitiva en cuanto a lo referente a los costes, y sacrifica un valioso producto de acetato de alilo, en el residuo.

2. La eliminación de la impurezas, las cuales podrían interferir la hidrólisis del acetato de alilo. A menos de que éstas se hayan eliminado, las impurezas de alto punto de ebullición anotadas anteriormente, arriba, se mantendrán y perdurarán hasta la etapa de hidrólisis. Si bien, de una forma típica, éstas se encuentran presentes a bajas concentraciones, éstas pueden todavía envenenar las resinas intercambiadoras de iones, las cuales se utilizan como catalizadores, para hidrolizar el acetato de alilo, convirtiéndolo en alcohol alílico. De una forma particular, el 3-acetoxipropionaldehído, puede regenerar la acroleína, en presencia de la resina y, finalmente, ensuciar o contaminar ésta.

3. La utilización eficiente de la energía. De la forma más conveniente, el propileno que no ha reaccionado, procedente de las mezclas de acetoxilación, se elimina, mediante proceso de destilación, a una elevada temperatura, para irse, detrás de una primera mezcla del fondo. Esto tiene la ventaja consistente en el calor utilizado y generado durante la acetoxilación. El mismo calor, se utiliza en el procedimiento en concordancia con la presente invención, para vaporizar, mediante evaporación instantánea "flash", la primera mezcla del fondo, y acelerar la conversión de las impurezas de alto punto de ebullición, en acroleína. Adicionalmente, además, procediendo a eliminar el propileno, a altas presiones, se elimina la necesidad de una refrigeración de alto coste, con objeto de condensar el propileno.

4. La sencillez en su puesta en práctica. La vaporización instantánea "flash" de la primera mezcla del fondo, y la puesta en contacto de ésta, con un catalizador sólido, ácido, bajo unas temperaturas y presiones controladas, es fácil y simple. No son necesarios reactivos o equipos especiales.

5. La facilidad para integrarse. El procedimiento en concordancia con la presente invención, puede combinarse de una forma exenta de problemas, con ambas etapas, la etapa de acetoxilación y la etapa de hidrólisis, normalmente practicadas.

Los ejemplos que se facilitan a continuación, son meramente ilustrativos de la invención.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

Descomposición del diacetato de alilo, la cual precede a la recuperación del propileno

El propileno, el ácido acético y el oxígeno, reaccionan, en presencia de un catalizador de paladio, para proporcionar una mezcla de acetoxilación, el cual comprende (referido a porcentajes en peso): propileno (~ 39 %), ácido acético (18 %), acetato de alilo (12 %), agua (4,8 %), diacetato de alilo (0,8 %), y acroleína (0,07 %), conjuntamente con propano, argón y dióxido de carbono. Se procede a poner en contacto la mezcla, en la fase de vapor, con un lecho de catalizador de sílice – alúmina, a una temperatura de 160 °C, con objeto de descomponer el diacetato de alilo y, el contenido de acroleína, se incrementa a un porcentaje del 0,38 %, en peso. A continuación de ello, se procede a descomprimir la mezcla, y ésta se envía a la columna de destilación, con objeto de recuperar el propileno. Después de haber procedido a extraer el propileno, eliminándolo, a una temperatura máxima del calderín, correspondiente a un valor de ~ 190 °C, y a un presión correspondiente a un valor de 1,38 MPa-a (~ 200 °C), la mezcla del fondo concentrada, comprende, aproximadamente (referido a porcentajes en peso): ácido acético (~ 50 %), acetato de alilo (~ 35 %), agua (~ 13 %), acroleína (~ 0,8 %), y 3-acetoxipropionaldehído (~ 0,4 %).

Este ejemplo, muestra el hecho de que, a continuación de la eliminación del propileno, la cantidad de acroleína la cual permanece en la mezcla de producto, es la correspondiente a un porcentaje de aproximadamente un 1 %, en, peso, y que, algo de acroleína, ha reaccionado con el ácido acético, para generar el 3-acetoxipropionaldehído. Los ejemplos comparativos 2 y 3, exploran, de una forma adicional, la reacción de la acroleína y del ácido acético, bajo unas condiciones las cuales favorecen la eliminación del propileno, sin necesidad de una excesiva refrigeración.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

Cinética de la formación del 3-acetoxipropionaldehído

Se procede a preparar una mezcla simplificada, con objeto de simular la composición de una mezcla de reacción, obtenida, de una forma general, de la forma que se describe en el Ejemplo Comparativo 1. La mezcla, contiene, (referido a porcentajes en peso): ácido acético (86 %), agua (13 %), y acroleína (1,0 %). La mezcla, se calienta en un contenedor sellado, a una temperatura de 125 °C, durante un transcurso de tiempo de 0,5 horas, con objeto de simular las condiciones de un calderín de propileno, el cual opera a un moderado nivel de temperaturas y de

presiones. Después de un transcurso de tiempo 0,5 horas, un porcentaje de acroleína del 26%, se convierte en 3-acetoxi - propionaldehído.

EJEMPLO COMPARATIVO 3

5

Cinética de la formación del 3-acetoxipropionaldehído

Una segunda mezcla simplificada, contiene, (referido a porcentajes en peso): ácido acético (88,9 %), agua (9,4 %), y acroleína (1,7 %). La mezcla, se calienta en un contenedor sellado, a una temperatura de 190 °C, durante un transcurso de tiempo de 0,5 horas, con objeto de simular las condiciones de un calderín de propileno, el cual opera a un nivel de temperaturas y de presiones algo elevado. Después de un transcurso de tiempo 0,5 horas, un porcentaje de acroleína del 18%, se convierte en 3-acetoxi - propionaldehído.

Los ejemplos comparativos 2 y 3, muestran el hecho de que, la acroleína, reaccionará, en calderín que opera a un elevado nivel de presión y de temperatura, para formar unos niveles substanciales de 3-acetoxipropionaldehído. El 3-acetoxipropionaldehído, no se aislaría a partir del producto deseado de acetato de alilo, en la siguiente etapa, el cual involucra la eliminación de la acroleína, mediante destilación, a la presión atmosférica, y a unas presiones suaves. Esto se cumple, por tanto, hasta la siguiente etapa, a saber, la hidrólisis del acetato de alilo, en presencia de una resina intercambiadora de iones, ácida, para proporcionar el alcohol alílico. De una forma desafortunada, el 3-acetoxipropionaldehído, se descompone, en presencia de la resina, con objeto de proporcionar la acroleína, lo cual puede contaminar o ensuciar la resina, y de una forma eventual, forzar a una desconexión o cierre de la unidad.

EJEMPLO 4

Purificación del acetato de alilo.

El propileno, el ácido acético, y el oxígeno, reaccionan, en presencia de un catalizador de paladio, para proporcionar una mezcla de acetoxilación, la cual comprende (referido a porcentajes en peso): propileno (~ 39 %), ácido acético (18 %), acetato de alilo (12 %), agua (4,8 %), diacetato de alilo (0,8 %), y acroleína (0,07 %); conjuntamente con propano, argón y dióxido de carbono. La reacción caliente, se envía a una columna de recuperación de propileno, la cual se hace funcionar a un nivel de presión relativamente alto (200 psia) 1,38 MPa-a), con objeto de facilitar la eliminación del propileno, sin requerir una unidad de refrigeración de un elevado coste. La temperatura, en la parte superior de la columna, es la correspondiente un valor de 30 °C y, la temperatura del calderín, se mantiene, a un nivel de 190 °C. El propileno, se elimina en la parte superior de cabeza, y se recupera una primera corriente del fondo, la cual comprende (referido a porcentajes en peso): acetato de alilo (26 %), ácido acético (40 %), acroleína (0,2 %), diacetato de alilo (1,83 %), y 3-acetoxipropionaldehído (0,15 %).

La primera corriente del fondo, se introduce, mientras ésta está caliente, a la unidad de descomposición, la cual contiene un lecho de catalizador de sílice – alúmina. La rápida reducción de la presión, provoca el que, la corriente, penetre en esta unidad, para vaporizar mediante evaporación instantánea (proceso de evaporación "flash"), y contactar el catalizador de sílice – aluminio, a una temperatura de 140°C. La unidad de descomposición, convierte el diacetato de alilo en acroleína y ácido acético, y convierte el 3-acetoxipropionaldehído en acroleína y ácido acético.

El vapor producido por el proceso de evaporación instantánea "flash", abandona la unidad de descomposición, y penetra en una columna de destilación, la cual se hace funcionar a la presión atmosférica. La acroleína y otros productos ligeros, se extraen, en la parte superior de cabeza, a una temperatura máxima, en la parte superior de cabeza, correspondiente a un nivel de ~ 65 °C. La segunda mezcla del fondo, debería comprender acetato de alilo (~ 30 %) y ácido acético (~ 50 %). Éste debería contener una cantidad de acroleína inferior a 6 ppm, una cantidad de diacetato de alilo inferior a 6 ppm y una cantidad de 3-acetoxipropionaldehído, inferior a 1 ppm.

EJEMPLO 5

Conversión del 3-acetoxipropionaldehído en acroleína

Se procede a llenar un tubo reactor, con 10 cm³ de catalizador de sílice – alúmina (catalizador del tipo Davicat® SMR Catalizador de un tamaño de malla de 14/30 mesh, producto éste de procedencia de la firma Grace Davison), y una zona pre-calentada, de 10 cm³ de perlas de vidrio. El lecho catalizador, se mantiene a una temperatura de 140 °C. La alimentación, procede un producto del reactor de acetoxilación, el cual se purga (se descarga), con objeto de retirar el propileno y, a continuación, éste se calienta, con objeto de generar el 3-acetoxipropionaldehído. Composición de alimentación (referida a porcentaje en peso): ácido acético (71 %), acetato de alilo (16,5 %), agua (7,2 %), diacetato de alilo (3,7 %), 3-acetoxipropionaldehído (0,36 %), acroleína (0,075 %), y algunos compuestos orgánicos ligeros. Tasa de alimentación: 10 g / h. Flujo de nitrógeno: 20 l / h, a 0,552 MPa-g (80 psig). El producto final recolectado en la fase líquida, no muestra 3-acetoxipropionaldehído y un porcentaje del 0,19% de diacetato de alilo.

65

Este ejemplo, muestra el hecho de que, el 3-acetoxipropionaldehído, puede convertirse, de una forma exitosa, acroleína, procediendo a calentarlo en presencia de un catalizador de sílice – alúmina.

EJEMPLO COMPARATIVO 6

5

Ensayo de termólisis del 3-acetoxipropionaldehído

10

Se procede a destilar el Ejemplo Comparativo 2, con objeto de eliminar la acroleína. Se controla la temperatura de la columna y la tasa de reflujo, con objeto de mantener un tiempo de permanencia de 2 horas, para el 3 – acetoxipropionaldehído. No obstante, ninguna cantidad medible de 3-acetoxipropionaldehído, se convierte en acroleína; la impureza de aldehído, simplemente se concentra, en el producto de acetato de alilo.

15

Los ejemplos, se pretenden únicamente como ilustraciones. Las reivindicaciones que siguen a continuación, definen la invención.

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para purificar acetato de alilo, el cual comprende:

- 5 (a) la destilación de una mezcla de acetoxilación, la cual comprende acetato de alilo, ácido acético y propileno, a una presión elevada, con objeto de eliminar el propileno y generar una primera mezcla del fondo, la cual comprende acetato de alilo, ácido acético, acroleína, diacetato de alilo, y 3-acetoxipropionaldehído;
- 10 (b) la vaporización, mediante evaporación instantánea "flash", del la primera mezcla del fondo, y la puesta en contacto del vapor resultante, con un catalizador ácido, sólido, bajo unas condiciones que sean efectivas para descomponer el diacetato de alilo y el 3-acetoxipropionaldehído, y proporcionar un producto vaporizado mediante evaporación instantánea "flash", el cual comprenda acetato de alilo, ácido acético, y acroleína; y
- (c) la destilación del producto vaporizado mediante evaporación instantánea "flash", para eliminar la acroleína y generar una segunda mezcla de fondo, la cual comprenda acetato de alilo y ácido acético.

15 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en donde, el propileno, se elimina a una presión mayor de 0,345 MPa-a (50 psia) y a una temperatura de la parte superior de cabeza mayor de 10 °C.

20 3.- El procedimiento de la reivindicación 1, en donde, el propileno, se elimina a una presión comprendida dentro de unos márgenes que van desde los 0,689 MPa-a hasta los 3,45 MPa-a (de 100 a 500 psia), a una temperatura del calderín comprendida dentro de unos márgenes que van desde los 180 °C hasta los 230 °C, y a una temperatura de la parte superior de cabeza comprendida dentro unos márgenes que van desde los 20 °C hasta los 50 °C.

25 4.- El procedimiento de la reivindicación 1, en donde, el catalizador, se selecciona de entre el grupo consistente en: las arcillas, las mezclas de óxidos, los tamices moleculares y las zeolitas; las resinas intercambiadoras de iones; los heteropoliácidos; los óxidos inorgánicos; los sulfatos, los nitratos, los fosfatos y los haluros; los carbones activos; y las mezclas de entre éstos.

30 5.- El procedimiento de la reivindicación 1, en donde, las etapas (b) y (c), se llevan a cabo a aproximadamente la presión atmosférica.

6.- El procedimiento de la reivindicación 1, en donde, el vapor y el catalizador ácido, sólido, se ponen en contacto, en la etapa (b), a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes que van desde los 60 °C hasta los 200 °C.

35 7.- El procedimiento de la reivindicación 1, en donde, la acroleína, se elimina en la etapa (c), a una temperatura máxima de la parte superior de cabeza, comprendida dentro de unos márgenes que van desde los 50 °C hasta los 70 °C.

40 8.- El procedimiento de la reivindicación 1, en donde, la segunda mezcla del fondo, se hidroliza, para producir el alcohol alílico.

9.- El procedimiento de la reivindicación 8, en donde, la hidrólisis, se realiza procediendo a poner en contacto la segunda mezcla del fondo, con una resina intercambiadora de iones, ácida.

45