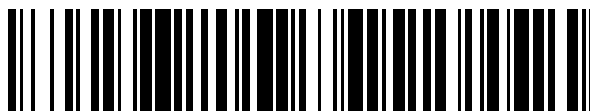


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 577 410**

51 Int. Cl.:

C07C 51/44 (2006.01)

C07C 51/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2013 E 13713885 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2834213**

54 Título: **Procedimiento para separar ácido monocloroacético y ácido dicloroacético por medio de destilación extractiva, usando un disolvente orgánico**

30 Prioridad:

06.04.2012 EP 12002517

06.04.2012 US 201261621134 P

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

14.07.2016

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)**

**Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**PRAGT, JOHANNES JOZEF;
JONGMANS, MARK THEODORUS GERARDUS;
BARGEMAN, GERRALD;
SCHUUR, BOELO;
AALDERING, JACOBUS THEODORUS JOSEF;
NIEUWHOF, MELLE RINZE;
KISS, ANTON ALEXANDRU;
DE HAAN, ANDRÉ BANIER;
LONDOÑO RODRIGUEZ, ALEX y
VAN STRIEN, CORNELIS JOHANNES GOVARDUS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 577 410 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para separar ácido monocloroacético y ácido dicloroacético por medio de destilación extractiva, usando un disolvente orgánico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para separar ácido monocloroacético y ácido dicloroacético el uno del otro por medio de destilación extractiva.

10 La ruta industrial predominante para la producción de ácido monocloroacético es por reacción de ácido acético con cloro. Tal procedimiento es comúnmente conocido, y generalmente usa un reactor en el que se hace reaccionar una mezcla de ácido acético líquido (AcH) con cloro en condiciones anhidras, en presencia de un catalizador. En el reactor, se forman ácido monocloroacético (MCA) y HCl gaseoso, junto con subproductos de los que son ejemplos el ácido dicloroacético (DCA) y el ácido tricloroacético (TCA).

15 Después de la cloración, el DCA está presente en una cantidad significativa en la mezcla de productos de reacción que contienen MCA, típicamente de aproximadamente 3-10% en peso. Para reducir la cantidad de DCA en el MCA, la mezcla de productos que contienen MCA/DCA debe someterse a un procedimiento de purificación. Los métodos de purificación conocidos incluyen cristalización (del fundido) y reducción del DCA con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación. Estos métodos pueden aplicarse en corrientes de MCA/DCA que ya se hayan purificado, pero que todavía comprendan una pequeña cantidad de, pero también en corrientes que comprendan una cantidad considerablemente mayor de concentraciones de DCA (concentraciones de DCA típicamente en el intervalo de entre 50 ppm y 70% en peso).

20 Con la cristalización del fundido, la concentración de DCA en la alimentación de MCA en bruto sólo puede reducirse, con una recristalización en una etapa, en un factor de aproximadamente 4, es decir, por ejemplo, de 3 a 0,7-0,8% en peso. Por tanto, para la producción de MCA puro, la cristalización del fundido se repite varias veces. Después de varias cristalizaciones, permanecen unas aguas madres que comprenden una mezcla de MCA y DCA. Aunque estas aguas madres todavía comprenden al menos 30% en peso de MCA, dependiendo de las condiciones de enfriamiento, no pueden convertirse en un producto comercializable mediante una cristalización adicional. Por tanto, hay una necesidad de un método económicamente viable para separar MCA y DCA uno del otro, para que dichas aguas madres no tengan que desecharse, y que pueda hacer incluso redundante el procedimiento de recristalización del fundido.

30 Ya que los puntos de ebullición del MCA y el DCA están muy próximos (462° K y 467° K respectivamente), no pueden separarse fácilmente el uno del otro mediante una destilación sencilla, porque la volatilidad de los dos componentes es casi la misma (es decir, una volatilidad relativa de aproximadamente 1), provocando que se evaporen a casi la misma temperatura a una velocidad similar, haciendo impráctica una destilación normal. Sin embargo, es conocido que los componentes de una mezcla con un valor de volatilidad relativa próximo a 1, pueden separarse por medio de destilación extractiva. La destilación extractiva es una destilación en presencia de un tercer componente (denotado de aquí en adelante como agente extractivo o AE) que interactúa de manera diferente con los componentes de la mezcla, provocando de este modo que cambie su volatilidad relativa. Esto permite que la nueva mezcla de tres partes se separe mediante una destilación normal. La esencia de la destilación extractiva se explica, por ejemplo, por J.F. Richardson, J.H. Harker y J.R. Backhurst, en Coulson and Richardson's Chemical Engineering, Vol. 2, 5ª edición (2002), Butterworth-Heinemann, páginas 617-619, y por Hannsjörg Freund y Kai Sundmacher, en "Process Intensification, 4. Plant Level" (publicada en línea: 15 JUL 2011), página 22, en la Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Extractive Distillation [187-190].

40 Es conocido un método para separar MCA y DCA uno del otro mediante destilación extractiva, en los documentos de patente JP 47-30165 y DE 23 47 998. Describe el uso de ácido sulfúrico como agente de extracción.

45 La adición de ácido sulfúrico a una mezcla que comprende MCA y DCA da como resultado una mayor diferencia de volatilidad. Tras la destilación, el DCA que contiene una pequeña cantidad de MCA se destila sobre la parte superior, mientras que el producto de la parte inferior es una mezcla de ácido sulfúrico y MCA que contiene una pequeña cantidad de DCA. El producto de la parte inferior se destila posteriormente para proporcionar MCA y ácido sulfúrico. Una desventaja de este método es, sin embargo, que el producto MCA obtenido de este modo tiene que someterse a una etapa de cristalización para refinarlo. Además, pequeñas cantidades de ácido sulfúrico que pueden acabar en el producto de DCA superior, conducirán a un aumento de la desactivación del catalizador que se usa en una etapa posterior de hidrogenación para la conversión de DCA en MCA.

50 El documento de patente JP 47-29886 describe un procedimiento similar en el que se usa sulfolano como agente extractivo. Es verdad que el uso de sulfolano como agente extractivo tiene la ventaja de que el agente extractivo puede recuperarse y reusarse relativamente con facilidad. Sin embargo, también en este caso, el grado de separación del ácido monocloroacético del ácido dicloroacético deja margen para la mejora, ya que la mejora lograda en la volatilidad relativa del sistema MCA/DCA es pequeña.

55 Es por lo tanto un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para separar ácido monocloroacético y ácido dicloroacético el uno del otro por medio de destilación extractiva, que sea viable

económicamente porque se logre una buena separación, mientras que al mismo tiempo el agente extractivo usado pueda regenerarse relativamente con facilidad.

Se ha encontrado sorprendentemente que este objetivo se cumple si se usa un agente extractivo específico en combinación con un disolvente orgánico específico.

5 Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para separar ácido monocloroacético y ácido dicloroacético el uno del otro por medio de destilación extractiva usando, (a) un agente extractivo que es químicamente estable y que tiene una afinidad por el BF_3 de entre 65 kJ/mol y 110 kJ/mol, y (b) un disolvente orgánico que es o un ácido del que el pKa más bajo está entre 3,0 y 6.5 o una base con afinidad por el BF_3 de entre 40 kJ/mol y 75 kJ/mol, con la condición de que dicha afinidad por el BF_3 sea inferior a la afinidad por el BF_3 del agente extractivo, siendo dicho disolvente orgánico químicamente estable, y con un punto de ebullición a presión atmosférica de al menos 468° K, que comprende las etapas de:

(i) poner en contacto una mezcla que comprende MCA y DCA con el agente extractivo,

(ii) destilar la mezcla obtenida en la etapa (i) para obtener una corriente de MCA y una corriente que comprende DCA y el agente extractivo,

15 (iii) someter la corriente que comprende DCA y el agente extractivo a una etapa de regeneración,

en el que el disolvente orgánico se pone en contacto con la mezcla que comprende MCA y DCA de la etapa (i), o en el que el disolvente orgánico se pone en contacto con la mezcla obtenida en la etapa (i) antes de y/o durante la etapa (ii), o en el que el disolvente orgánico se pone en contacto con la corriente que comprende DCA y el agente extractivo obtenida en la etapa (ii) antes de o durante la etapa (iii), o cualquiera de sus combinaciones.

20 Más particularmente, la etapa (i), es decir, el contacto de una mezcla que comprende MCA y DCA con un agente extractivo, puede tener lugar dentro de la columna que se usa para llevar a cabo la destilación extractiva. Sin embargo, también es posible poner en contacto la mezcla que comprende MCA y DCA con el agente extractivo antes de su entrada en la columna usada para la destilación extractiva (es decir, premezclar la mezcla que comprende MCA y DCA con agente extractivo, y alimentar la columna con la mezcla resultante para llevar a cabo la destilación extractiva). También es posible una combinación de las dos técnicas. Ha de mencionarse que se prefiere poner en contacto la mezcla que comprende MCA y DCA con un agente extractivo dentro de la columna de destilación extractiva. En ese caso, preferiblemente, dicha columna se alimenta con el agente extractivo en una etapa por encima de la etapa en la que dicha columna se alimenta con la mezcla que comprende MCA y DCA, ya que en ese caso habrá un exceso de agente extractivo presente más alto en la columna para atrapar cualquier pequeña cantidad de DCA.

Además, hay varias posibilidades de introducir el disolvente orgánico en el procedimiento. Es posible poner en contacto la mezcla que comprende MCA y DCA de la etapa (i) con dicho disolvente orgánico. También es posible poner en contacto el disolvente orgánico con la mezcla obtenida en la etapa (i) antes de y/o durante la etapa (ii). Otra opción es poner en contacto el disolvente orgánico con la corriente que comprende DCA y el agente extractivo obtenida en la etapa (ii) antes de o durante la etapa (iii). Como el experto comprenderá, también es posible cualquier combinación de las opciones recién descritas.

El agente extractivo y el disolvente orgánico usados en el procedimiento conforme a la presente invención son químicamente estables. Para evaluar la estabilidad de estos compuestos puede llevarse a cabo el siguiente ensayo. El DCA y dicho compuesto (es decir, el agente extractivo o disolvente orgánico) se añaden a un vial de 10 ml en una relación de 1/1 con base molar. La cantidad total de DCA y dicho compuesto suministrada al vial es de 2 ml. El vial que contiene la mezcla se almacena a una temperatura de 433° K durante 24 horas. Posteriormente, se añade una gotita de la muestra a 1,5 ml de acetona. La mezcla de la muestra y la acetona se analiza usando CG-EM (cromatografía de gases - espectrometría de masas) conforme al protocolo siguiente:

Equipo:	Cromatógrafo de gases Shimadzu GC-17A + Detector EM Shimadzu GC MS-QP5000	
Columna:	Chrompack VF-1 ms 25 m * 0,25 mm de diámetro interno (DI), espesor de película (DF) = 0,40 µm, 100% de dimetilpolisiloxano	
Método de CG:	temperatura de inyección:	573° K
	temperatura de la interfase:	523° K
	presión de entrada de la columna:	24,5 kPa

ES 2 577 410 T3

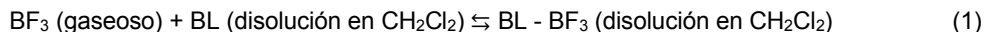
	caudal de la columna:	0,8 ml/min
	velocidad lineal:	3,5 cm/s
	relación de separación:	10
	vehículo:	helio
	caudal total:	9,4 ml/min
	caudal del vehículo:	9,4 ml/min
	volumen de inyección:	1 µl
	temperatura de inicio:	323° K
	velocidad de calentamiento:	10° K/min
	temperatura final:	563° K (9 minutos de tiempo de retención)
Ajustes de EM:	tiempo de inicio:	1,4 min
	tiempo de parada:	33 min
	comienzo de m/z:	35 g/mol
	parada de m/z:	400 g/mol
velocidad de barrido:	2.000	
temperatura de la interfase:	523° K	
tiempo de corte de la acetona:	1,4 min	
tensión del detector:	1,3 kV	
umbral:	1.000	
intervalo:	0,2 segundos	

La relación de la superficie de pico de la impureza sobre el agente extractivo o disolvente orgánico debe ser inferior a 0,3, preferiblemente inferior a 0,1, y más preferiblemente inferior a 0,05, para considerar el agente extractivo o disolvente orgánico como químicamente estable.

- 5 Estas superficies de pico pueden convertirse usando técnicas de calibración convencionales con las que el experto está familiarizado, en tantos por ciento de agente extractivo o disolvente orgánico degenerado, basado en la cantidad total de agente extractivo o disolvente orgánico usado. Por consiguiente, la expresión "químicamente estable" como se usa a través de la memoria descriptiva para el agente extractivo y el disolvente orgánico, denota que menos de 45% de agente extractivo, resp. disolvente orgánico (relativo a una base molar) degenerará cuando se mantiene durante 24 horas a 433° K en presencia de DCA en una relación molar 1/1. Preferiblemente, denota que menos de 15% de agente extractivo, resp. disolvente orgánico (relativo a una base molar) degenerará cuando se mantiene durante 24 horas a 433° K en presencia de DCA en una relación molar 1/1. Lo más preferiblemente, denota que menos de 7,5% de agente extractivo, resp. disolvente orgánico (relativo a una base molar) degenerará cuando se mantiene durante 24 horas a 433° K en presencia de DCA en una relación molar 1/1.
- 10

La expresión "agente extractivo", como se usa a través de esta memoria descriptiva, quiere decir que denota cualquier aditivo que forma un complejo más fuerte con DCA que con MCA. Por definición, el agente extractivo es menos volátil que los componentes que han de separarse.

- 5 La afinidad por el BF_3 de un agente extractivo puede determinarse conforme al método de ensayo que se describe por Christian Laurence y Jean-Francois Gal, en *Lewis Basicity and Affinity Scales, Data and Measurement*, 2010, John Wiley & Sons Ltd, ISBN 978-0-470-74957-9, capítulos 3 y 7. Una breve descripción de dicho método de ensayo se proporcionará más adelante.



(siendo BL base de Lewis, es decir, el agente extractivo)

- 10 El calor desprendido en la reacción de complejación (1) se determina en un microcalorímetro de conducción de calor termorregulado a 298° K. La celda de medición contiene $\sim 3 \text{ cm}^3$ de una disolución diluida de base de Lewis (es decir, agente extractivo) en CH_2Cl_2 . La concentración de la base depende de su fuerza: Varía usualmente desde 0,2 mol/l para bases fuertes hasta 1 mol/l para bases débiles. Se añadieron alícuotas en el intervalo de (1-3) 10^{-4} moles de trifluoruro de boro (BF_3) gaseoso a la disolución de base, por medio de una línea de vacío. Cada adición de una
- 15 cantidad de BF_3 (n moles) genera una cantidad de calor, Q. Cuando la reacción se completa, se define la entalpía de complejación para cada adición, ΔH^p , como la relación Q/n . El método es equivalente a una valoración discontinua de la base por el ácido BF_3 . Una valoración proporciona 6-8 valores de ΔH^p . Se calcula su media y los correspondientes límites de confianza, usualmente al nivel de 95%. La precisión es bastante buena (0,2-0,5% dentro de un grupo, 0,5-1% entre grupos) y la exactitud se estima como 1-2%.

- 20 Se menciona que es esencial usar disolventes y agentes reaccionantes secos, ya que pequeñas cantidades de humedad (y también otras impurezas) tienden a inducir un calor de reacción adicional. Además, el BF_3 libera fluoruro de hidrógeno mediante una hidrólisis lenta, dando como resultado un ataque químico a las partes de vidrio del sistema (véase también el capítulo 7.1.2 del libro mencionado anteriormente de Laurence y Gal). Se menciona además que el calorímetro puede calibrarse mediante el efecto Joule (véase el capítulo 7.1.3 del libro mencionado
- 25 anteriormente de Laurence y Gal).

- El agente extractivo se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en óxidos de fosfina, aldehídos, cetonas, éteres y amidas que sean químicamente estables y que tengan afinidad por el BF_3 de entre 65 kJ/mol y 110 kJ/mol. Más preferiblemente, el agente extractivo se selecciona del grupo que consiste en aldehídos, cetonas, éteres y amidas que sean químicamente estables y tengan afinidad por el BF_3 de entre 65 kJ/mol y 110 kJ/mol. Lo más
- 30 preferiblemente, el agente extractivo se selecciona del grupo que consiste en cetonas y éteres que sean químicamente estables y tengan afinidad por el BF_3 de entre 65 kJ/mol y 110 kJ/mol.

Como se ha dicho, el agente extractivo conforme a la presente invención tiene una afinidad por el BF_3 de al menos 65 kJ/mol. Preferiblemente, sin embargo, tiene una afinidad por el BF_3 de al menos 70 kJ/mol y lo más preferiblemente de al menos 75 kJ/mol.

- 35 El agente extractivo conforme a la presente invención tiene una afinidad por el BF_3 de como máximo 110 kJ/mol. Preferiblemente, sin embargo, tiene una afinidad por el BF_3 de como máximo 100 kJ/mol, y lo más preferiblemente, tiene una afinidad por el BF_3 de como máximo 90 kJ/mol.

- En una realización particularmente preferida, el agente extractivo se selecciona del grupo que consiste en tetraglima, dietilenglicol dibutil éter, dihexil éter, dietilenglicol dipentil éter y dihexil cetona. Los agentes extractivos más
- 40 preferidos son tetraglima, dietilenglicol dibutil éter y dihexil éter.

- Como se ha mencionado anteriormente, el agente extractivo mejora la separación entre MCA y DCA y puede regenerarse relativamente con facilidad. Sin embargo, la pureza de varios agentes extractivos regenerados específicos puede mejorarse sorprendentemente de manera adicional por la adición de un disolvente orgánico con características específicas. Esto es especialmente importante cuando el agente extractivo regenerado se recicla
- 45 para las etapas (i) y/o (ii). Además es ventajoso recuperar cantidades mayores de DCA relativamente puro, lo que reduce la cantidad de residuos producidos cuando el agente extractivo no se reutiliza. La presencia del disolvente orgánico específico en la etapa de regeneración aumenta la volatilidad relativa entre el DCA y el agente extractivo. Esto es especialmente importante cuando la volatilidad relativa entre el DCA y el agente extractivo, sin la presencia del disolvente orgánico, se vuelve próxima a 1 durante la regeneración, y el agente extractivo no puede purificarse
- 50 más de un modo económicamente viable.

- Como se ha descrito anteriormente, el disolvente orgánico que ha de usarse en el procedimiento conforme a la presente invención es un ácido, del que el pKa más bajo - es decir, el pKa del grupo ácido más ácido - está entre 3,0 y 6,5 o una base que tiene una afinidad por el BF_3 de entre 40 kJ/mol y 75 kJ/mol, con la condición de que dicha afinidad por el BF_3 sea inferior a la afinidad por el BF_3 del agente extractivo. Además, dicho disolvente orgánico es
- 55 químicamente estable (como se ha definido anteriormente) y tiene un punto de ebullición a presión atmosférica de al menos 468° K.

Preferiblemente, el disolvente orgánico tiene un punto de ebullición a presión atmosférica de al menos 487° K, y más preferiblemente de al menos 517° K. Lo más preferiblemente, el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en difenil éter, ácido nonanoico, ácido neodecanoico y ácido dodecanoico.

5 Como se ha descrito anteriormente, en el procedimiento conforme a la presente invención, se pone en contacto una mezcla que comprende MCA y DCA con el agente extractivo y opcionalmente disolvente orgánico conforme a la presente invención. Además de MCA y DCA, dicha mezcla puede comprender además ácido acético. Dicha mezcla comprende preferiblemente al menos 50 ppm de DCA, más preferiblemente al menos 500 ppm de DCA, y lo más preferiblemente al menos 5.000 ppm de DCA. Preferiblemente, comprende no más de 70% en peso de DCA, más preferiblemente no más de 60% en peso de DCA, y lo más preferiblemente no más de 50% en peso de DCA.

10 El agente extractivo se usa preferiblemente en la etapa (i), en una cantidad tal que la relación entre el agente extractivo y el DCA es de al menos 0,5, más preferiblemente de al menos 1,0, y lo más preferiblemente de al menos 2,5, todas sobre una base molar. Por claridad, por relación entre el agente extractivo y el DCA se quiere decir la cantidad total de agente extractivo sobre la cantidad total de DCA alimentada en la columna de destilación extractiva, ambos sobre una base molar. El agente extractivo se usa preferiblemente en una cantidad tal que la
15 relación entre el agente extractivo y el DCA es como mucho 50, más preferiblemente como mucho 30, aún más preferiblemente como mucho 20, y lo más preferiblemente como mucho 10, todos sobre una base molar.

El disolvente orgánico se usa preferiblemente en una cantidad tal que la relación entre disolvente orgánico y agente extractivo es de al menos 0,1, más preferiblemente de al menos 0,25, más preferiblemente de al menos 0,5, aún más preferiblemente de al menos 0,75, y lo más preferiblemente de al menos 0,9, todos sobre una base molar. Por
20 claridad, por relación entre disolvente orgánico y agente extractivo se quiere decir la cantidad total de disolvente orgánico suministrado a la etapa (iii) sobre la cantidad total de agente extractivo suministrado a la etapa (iii), ambos sobre una base molar. El disolvente orgánico se usa preferiblemente en una cantidad tal que la relación entre disolvente orgánico y agente extractivo es como mucho 25, más preferiblemente como mucho 15, más preferiblemente como mucho 7,5, aún más preferiblemente como mucho 4, y lo más preferiblemente como mucho 2,
25 todos sobre una base molar.

La mezcla que comprende MCA, DCA, y agente extractivo se destila para obtener una corriente de MCA por una parte y una corriente que comprende DCA y el agente extractivo por el otro. Esta etapa de destilación extractiva (etapa ii) se lleva preferiblemente a cabo a una presión inferior a 500 mbar, más preferiblemente inferior a 250 mbar, y lo más preferiblemente inferior a 100 mbar.

30 La etapa de destilación extractiva se lleva preferiblemente a cabo con una temperatura en la parte inferior de la columna de destilación por debajo de 453° K, más preferiblemente por debajo de 433° K, aún más preferiblemente por debajo de 413° K, y lo más preferiblemente por debajo de 393° K.

En una etapa siguiente, el agente extractivo se regenera mediante separación por arrastre de vapor o, preferiblemente, por destilación de la corriente que comprende DCA y agente extractivo. Esta etapa proporciona además DCA. El agente extractivo regenerado puede reciclarse para la etapa (i) y/o etapa (ii) del procedimiento conforme a la presente invención.
35

En una realización, el agente extractivo regenerado contiene disolvente orgánico y la mezcla de agente extractivo y disolvente orgánico se recicla para la etapa (i) y/o etapa (ii) del procedimiento conforme a la presente invención. En otra realización, el agente extractivo y el disolvente orgánico se separan durante o después de la etapa (iii), y el agente extractivo y/o el disolvente orgánico pueden reciclarse luego para las etapas (i), (ii), y/o (iii). Estará claro que esto incluye mezclar con la corriente que comprende DCA entre las etapas (ii) y (iii).
40

Un experto comprenderá que la regeneración de DCA en la etapa (iii), es decir, la separación de DCA y agente extractivo, puede llevarse a cabo en una, dos o más etapas de separación. El disolvente orgánico puede introducirse durante cualquiera de estas etapas de separación.

45 Cuando el agente extractivo y el disolvente orgánico se separan después de la etapa (iii), pueden usarse técnicas tales como destilación para separar el agente extractivo del disolvente orgánico.

La etapa (iii) se lleva preferiblemente a cabo a una presión inferior a 250 mbar, más preferiblemente inferior a 100 mbar, lo más preferiblemente inferior a 75 mbar.

50 En el caso de una etapa de destilación, la temperatura en la parte inferior de la columna de destilación es preferiblemente inferior a 493° K, más preferiblemente inferior a 473° K, aún más preferiblemente inferior a 453° K, y lo más preferiblemente inferior a 433° K.

Un experto comprenderá que a presiones idénticas, la temperatura a la que se lleva a cabo la separación conforme a la etapa (iii) del presente procedimiento es mayor que la temperatura a la que se lleva a cabo la destilación extractiva de la etapa (ii).

Los equipos adecuados que pueden usarse para llevar a cabo la etapa de destilación extractiva (etapa (ii)) conforme a la presente invención incluyen columnas de destilación convencionales, que comprenden un evaporador y condensador. La etapa de regeneración (etapa (iii)) puede llevarse a cabo en una columna convencional de arrastre de vapor o una columna de destilación convencional, de las que se prefiere la última.

5 En una realización preferida, la etapa (ii) del procedimiento conforme a la presente invención se lleva a cabo en combinación con la etapa (iii) en columnas de destilación acopladas térmicamente o en una columna de pared divisoria. Opcionalmente, la etapa (i) del procedimiento conforme a la invención se integra dentro de las mismas columnas de destilación acopladas térmicamente o columna de pared divisoria. Las columnas de destilación acopladas térmicamente incluyen, por ejemplo, una configuración denominada Petlyuk. Incluye también, por
10 ejemplo, una columna de destilación extractiva que está acoplada térmicamente a un rectificador lateral o agotador lateral. Una configuración de columnas de destilación acopladas térmicamente es conocida convencionalmente, y está descrita, por ejemplo, por R. Murrieta-Dueñas et al. en Chemical Engineering Research and Design 89, 2011, págs. 2215-2227. La configuración Petlyuk y columna de pared divisoria (DWC) son conocidas convencionalmente, y están descritas, por ejemplo, por I. Dejanović, Lj. Matijašević, y Ž. Olujić en Chemical Engineering and Processing
15 49, 2010, págs. 559-580. El uso de columnas de destilación acopladas térmicamente o una columna de pared divisoria para llevar a cabo ambas etapas (ii) y (iii) (y opcionalmente (i)) en el procedimiento de la presente invención, tiene la ventaja de que se producen tres fracciones: una primera fracción que comprende MCA muy puro, una segunda fracción que comprende DCA muy puro y una tercera fracción que comprende el agente extractivo; la última también comprende opcionalmente el disolvente orgánico. Cuando la tercera fracción comprende tanto agente
20 extractivo como disolvente orgánico, estos compuestos pueden separarse más en una etapa de separación independiente.

En otra realización preferida, la etapa (iii) del procedimiento conforme a la presente invención se lleva a cabo en columnas de destilación acopladas térmicamente o en una columna de pared divisoria. Como ya se ha mencionado, las columnas de destilación acopladas térmicamente incluyen, por ejemplo, una configuración Petlyuk. El uso de
25 columnas de destilación acopladas térmicamente o una columna de pared divisoria para llevar a cabo la etapa (iii) en el procedimiento de la presente invención tiene la ventaja de que cuando el DCA, el agente extractivo y el disolvente orgánico alimentan la etapa (iii), se producen tres fracciones, un DCA muy puro, un agente extractivo puro y un disolvente orgánico puro.

El procedimiento conforme a la presente invención puede usarse para una purificación adicional de corrientes que comprenden MCA y DCA que ya han sido purificadas, por ejemplo, por medio de un procedimiento de cristalización, pero que todavía comprenden una pequeña cantidad de DCA. También es adecuado para la purificación de corrientes en bruto que comprenden una cantidad considerablemente mayor de DCA.

El DCA obtenido por medio del procedimiento conforme a la presente invención puede someterse posteriormente a una etapa de hidrogenación, poniéndolo en contacto con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación (tal como por ejemplo se describe en el documento de patente EP 557169) para producir MCA.

Ejemplos

Ejemplo Comparativo A

Este ejemplo demuestra el uso de diversos agentes extractivos en la destilación extractiva de una alimentación de ácido monocloroacético (MCA)/ácido dicloroacético (DCA). Para determinar el efecto de los varios agentes extractivos sobre el equilibrio vapor-líquido de la mezcla MCA/DCA, se usó un aparato de determinación de equilibrio de fase (Fischer VLE 602D). En este aparato de determinación de equilibrio de fase, el recipiente de equilibrio es un aparato de recirculación, equipado con una bomba de circulación Cottrell. La capacidad calorífica y la presión se controlaron usando una unidad de control (sistema Fischer M101). La velocidad de condensación de vapor se mantuvo constante a una gota por segundo. El condensador funcionó a 343° K. La presión se mantuvo constante dentro de una desviación de 0,02 kPa, y se determinó la temperatura de equilibrio con una incertidumbre de 0,1° K. Se alcanzó el equilibrio después de aproximadamente 30-45 minutos, cuando la temperatura del vapor y la velocidad de destilación fueron ambas constantes. Se tomaron muestras de 30 µl tanto de la fase de vapor como de la fase líquida con una jeringa de 500 µl.

Para los experimentos con los agentes extractivos sulfolano, tetraglima, succinonitrilo, fosfato de tri-n-butilo, tri-hexilamina y dietilenglicol dibutil éter, estas muestras se diluyeron con 0,75 ml de acetonitrilo y 0,75 ml de agua. Las concentraciones de los componentes se analizaron usando cromatografía líquida de alta presión (HPLC, Varian Prostar). Se usó una columna con base de gel de sílice Grace Prevail™ Organic Acid (250 mm x 4,6 mm) con un tamaño de partículas de 5 µm. La temperatura de la columna se mantuvo constante en un horno (Varian Prostar Model 510) a 313,2° K para todas las medidas. La detección de MCA y DCA se hizo usando un detector de UV (Varian Prostar Model 310) a 210 nm. La concentración del agente extractivo se calculó por medio de un balance de masas sobre la muestra. El caudal de la fase móvil fue de 1 ml/minuto y consistió en 5% en volumen de acetonitrilo y 95% en volumen de una disolución de ácido ortofosfórico (19 g/l) en agua Milli-Q. La columna se regeneró después de cada inyección con acetonitrilo puro. Cada muestra se inyectó dos veces. Las fracciones molares de los

componentes tanto en la fase de vapor como en la fase líquida se obtuvieron dentro de una exactitud de 0,001 en fracción molar.

5 Para los experimentos con el agente extractivo dietilenglicol dipentil éter, dihexil cetona, dihexil éter y óxido de tri-n-octilfosfina, estas muestras se diluyeron con 1,5 ml de acetonitrilo. Las concentraciones de los componentes se analizaron usando cromatografía líquida de alta presión (HPLC, Varian Prostar). Se usó una columna con base de gel de sílice Grace PrevailTM Organic Acid (250 mm x 4,6 mm) con un tamaño de partículas de 5 µm. La temperatura de la columna se mantuvo constante en un horno (Varian Prostar Model 510) a 313,2° K para todas las medidas. La detección de MCA y DCA se hizo usando un detector de UV (Varian Prostar Model 310) a 210 nm. La concentración del agente extractivo se calculó por medio de un balance de masas sobre la muestra. El caudal de la fase móvil fue de 1 ml/minuto y consistió en 15% en volumen de acetonitrilo y 85% en volumen de una disolución de ácido ortofosfórico (19 g/l) en agua Milli-Q. La columna se regeneró después de cada inyección con acetonitrilo puro. Cada muestra se inyectó dos veces. Las fracciones molares de los componentes tanto en la fase de vapor como en la fase líquida se obtuvieron dentro de una exactitud de 0,001 en fracción molar.

15 Los MCA (≥ 99,0%) y DCA (≥ 99,0%) usados en este ejemplo se obtuvieron de Sigma-Aldrich. Se obtuvieron sulfolano (≥ 98%), tetraglima (≥ 98,0%), succinonitrilo (≥ 97,0%), fosfato de tri-n-butilo (≥ 99%) y óxido de tri-n-octilfosfina (≥ 97,0%) de Fluka, y la tri-n-hexilamina (≥ 96%), dietilenglicol dibutil éter (≥ 99,0%), dihexil éter (≥ 97,0%) y dihexil cetona (≥ 97,0%) se obtuvieron de Aldrich. El dietilenglicol dipentil éter (≥ 99,0%) se obtuvo de Syncom. Todos los productos químicos se usaron sin más purificación. Antes del experimento, se preparó una disolución de aproximadamente 100 ml, en la que la relación de MCA/DCA fue de 4/1 sobre una base molar. Se utilizaron dos relaciones AE/DCA; 1/2 y 1/1, sobre una base molar. Todos los pesos iniciales de los productos químicos usados para los experimentos de equilibrio de vapor-líquido se muestran en la tabla 1. Los experimentos de equilibrio de vapor-líquido se llevaron a cabo a una presión de 5, 7,5, y 10 kPa. La volatilidad relativa α presentada en este ejemplo se calculó como sigue:

$$\alpha = \alpha_{MCA/DCA} = (y_{MCA}/y_{DCA})/(x_{MCA}/x_{DCA})$$

25 en donde y_{MCA} y y_{DCA} son las fracciones en peso de MCA y DCA en la fase de vapor, y x_{MCA} y x_{DCA} son las fracciones en peso de MCA y DCA en la fase líquida. Los resultados de los experimentos de equilibrio de vapor-líquido se relacionan en la tabla 2. A partir de esta tabla, se sigue que los agentes extractivos adecuados para mejorar la separación de MCA y DCA mediante destilación extractiva son agentes extractivos con una afinidad por el BF_3 (que describe el carácter básico de Lewis) por encima de 65 kJ/mol (preferiblemente por encima de 70 kJ/mol), ya que estos agentes extractivos muestran una volatilidad relativa por encima de 1,8 y varios incluso por encima de 2,0 con una relación molar AE/DCA de 1/1. Ésta es superior a la volatilidad relativa obtenida con el sulfolano.

Tabla 1

AE (= agente extractivo)	AE/DCA [base molar]	masa de MCA [g]	masa de DCA [g]	masa de AE [g]
AE libre	-	106,8	36,8	-
Sulfolano	1/1	83,5	28,5	26,5
	1/2	93,2	31,8	14,8
Succinonitrilo	1/1	86,0	29,3	18,2
	1/2	94,8	32,3	10
fosfato de tri-n-butilo	1/1	59,8	20,4	42,1
	1/2	76,3	26	26,9
dietilenglicol dipentil éter	1/1	59,20	20,2	38,58
	1/2	75,84	25,86	24,72
dietilenglicol dibutil éter	1/1	62,5	21,3	36,1

ES 2 577 410 T3

AE (= agente extractivo)	AE/DCA [base molar]	masa de MCA [g]	masa de DCA [g]	masa de AE [g]
	1/2	78,5	26,8	22,7
Tetraclima	1/1	65,4	22,3	38,5
	1/2	80,7	27,5	23,7
dihexil cetona	1/1	63,1	21,5	33,1
	1/2	79,0	26,9	20,7
dihexil éter	1/1	63,7	21,7	31,4
	1/2	80,0	27,3	19,6
óxido de tri-n-octilfosfina	1/1	47,4	16,1	46,1
	1/2	65,4	21,7	30,8
tri-n-hexilamina	1/1	54,3	18,5	38,7
	1/2	71,7	24,4	25,6

Tabla 2

AE	afinidad por el BF ₃	AE/DCA	P= 5 kPa		P= 7,5 kPa		P= 10 kPa	
			α [-]	T [K]	α [-]	T [K]	α	T [K]
	[kJ/mol]	[base molar]						
AE libre		-	1,3	380,9	1,3	389,9	1,3	397,0
Sulfolano	51	1/1	1,6	385,8	1,6	395,2	1,6	402,6
		1/2	1,4	381,9	1,4	391,1	1,4	398,1
Succinonitrilo	60	1/1	1,4	385,6	1,4	396,2	1,4	403,8
		1/2	1,3	382,2	1,3	392,2	1,3	400,1
fosfato de tri-n-butilo	85	1/1	2,2	386,0	2,2	395,5	2,2	402,9
		1/2	1,8	382,2	1,7	391,5	1,7	398,5
dietilenglicol dipentil éter	79	1/1	2,3	388,8	2,2	398,1	2,1	405,0
		1/2	1,8	384,8	1,8	394,0	1,7	400,8
dietilenglicol dibutil éter	79	1/1	2,3	387,4	2,2	396,6	2,2	403,6

AE	afinidad por el BF ₃	AE/DCA	P= 5 kPa		P= 7,5 kPa		P= 10 kPa	
			α [-]	T [K]	α [-]	T [K]	α	T [K]
	[kJ/mol]	[base molar]						
		1/2	1,8	383,6	1,8	392,8	1,7	399,8
Tetraglima	84	1/1	2,4	391,6	2,3	400,9	2,3	408,1
		1/2	1,9	385,3	1,9	394,4	1,8	401,6
dihexil cetona	73	1/1	1,8	391,3	1,8	397,6	1,8	403,2
		1/2	1,6	388,4	1,6	395,4	1,6	401,2
dihexil éter	84	1/1	2,0	389,4	2,0	396,0	2,0	400,9
		1/2	1,6	386,9	1,6	393,6	1,6	399,4
óxido de tri-n-octilfosfina	120	1/1	2,8	385,8	2,7	395,2	2,6	402,6
		1/2	2,0	381,8	1,9	391,1	1,9	398,1
tri-n-hexilamina	135	1/1	4,7	391,7	4,5	401,6	4,1	409,6
		1/2	2,6	383,2	2,5	393,1	2,4	400,3

Ejemplo comparativo B

5 Para validar si los agentes extractivos del ejemplo comparativo A pueden regenerarse, se han llevado a cabo experimentos de equilibrio de vapor-líquido para los agentes extractivos en presencia de DCA. Estos experimentos de regeneración se llevaron a cabo con los mismos equipos, condiciones de presión, método analítico y agentes extractivos que en el ejemplo comparativo A.

10 Antes del experimento, se preparó una disolución de 100 ml en la que la relación molar AE/DCA fue de 1/1. Esta es la composición esperada de la columna de destilación extractiva. Para algunos de los agentes extractivos para los que la regeneración fue exitosa para la relación molar AE/DCA de 1/1, también se llevaron a cabo experimentos de regeneración para las relaciones molares de AE/DCA de 5/1 y 9/1. Estas composiciones de alto AE/DCA se esperan en la parte inferior de la columna de regeneración. Todos los pesos iniciales de los experimentos de regeneración se muestran en la tabla 3.

La volatilidad relativa α presentada en este ejemplo se calculó como sigue:

$$\alpha = \alpha_{DCA/AE} = (y_{DCA}/y_{AE})/(x_{DCA}/x_{AE})$$

15 en donde en este ejemplo y_{DCA} y y_{AE} son las fracciones en peso de DCA y AE en la fase de vapor, y x_{DCA} y x_{AE} son las fracciones en peso de DCA y AE en la fase líquida.

20 Los resultados de los experimentos de equilibrio de vapor-líquido se relacionan en la tabla 4. La tabla 4 muestra que los éteres de cadena larga de dietilenglicol dibutil éter, dietielenglicol dipentil éter y tetraglima pueden regenerarse. Lo mismo se aplica para dihexil éter y dihexil cetona. Para tri-n-hexilamina, succinonitrilo, óxido de tri-n-octilfosfina y fosfato de tri-n-butilo, los experimentos de regeneración fueron infructuosos. Para los agentes extractivos tri-n-hexilamina y óxido de tri-n-octilfosfina, el complejo formado con DCA fue muy fuerte, y no se formó una fase de vapor en el aparato de determinación de equilibrio de fase (que significa que el agente extractivo y el DCA no pueden separarse). El succinonitrilo y el fosfato de tri-n-butilo fueron ambos inestables en el entorno de ácido fuerte (determinado conforme al ensayo de estabilidad mencionado en la memoria descriptiva), y por consiguiente no cumplieron el criterio de estabilidad química para agentes extractivos adecuados. Este ejemplo comparativo muestra

25

que la estabilidad de los agentes extractivos en un entorno fuertemente ácido es un prerrequisito para la idoneidad del agente extractivo para este procedimiento.

5 Además, muestra que para una regeneración apropiada de los agentes extractivos, se necesitan agentes extractivos con una afinidad por el BF_3 (que describe el carácter básico de Lewis) por debajo de 110 kJ/mol, ya que estos
 10 agentes extractivos muestran una volatilidad relativa de más de 2,0 durante la regeneración con una relación molar agente extractivo/DCA de 1/1. Para los agentes extractivos con una afinidad por el BF_3 entre 65 kJ/mol y 110 kJ/mol, y preferiblemente entre 70 kJ/mol y 100 kJ/mol, se obtiene una buena separación tanto en la destilación extractiva (véase la tabla 2 en el ejemplo comparativo A) como en la regeneración (véase la tabla 4 en este ejemplo comparativo). La tabla 4 muestra además que para varios agentes extractivos, tales como dietilenglicol dibutil éter, tetraglima y dihexil éter, las volatilidades relativas bajan desde valores por encima de 1 hasta valores por debajo de 1 cuando la relación molar de AE sobre DCA aumenta de 1 a 9. Esto significa que el agente extractivo regenerado obtenido en este experimento comparativo contiene todavía cantidades significativas de DCA. Esto deja margen para la mejora, especialmente cuando el agente extractivo se recicla para la etapa (i).

Tabla 3

AE	AE/DCA [base molar]	masa de DCA [g]	masa de AE [g]
dietilenglicol dipentil éter	1/1	35,6	67,9
	9/1	5,0	85,1
dietilenglicol dibutil éter	1/1	65,3	38,2
	5/1	9,2	91,3
	9/1	5,8	83,7
Tetraglima	1/1	40,9	72,3
	5/1	35,0	102
	9/1	6,1	95,9
dihexil cetona	1/1	50,1	77,1
	9/1	5,75	79,5
dihexil éter	1/1	40,6	58,7
	9/1	5,87	76,3
Succinonitrilo	1/1	76,8	48,7
fosfato de tri-n-butilo	1/1	74,3	35,4
óxido de tri-n-octilfosfina	1/1	70,3	23,8
tri-n-hexilamina	1/1	64,5	30,3

15

Tabla 4

AE	Afinidad por el BF ₃ [kJ/mol]	AE/DCA [base molar]	P= 5 kPa		P= 7,5 kPa		P= 10 kPa	
			α [-]	T [K]	α [-]	T [K]	α [-]	T [K]
tri-n-hexilamina	135	1/1	No se obtuvo fase de vapor, no fue posible la recuperación de AE					
óxido de tri-n-octilfosfina	120	1/1	No se obtuvo fase de vapor, no fue posible la recuperación de AE					
dietilenglicol dipentil éter	79	1/1	11	428,2	10	438,4	12	445,8
		9/1	2,4	448,3	2,6	459,1	2,7	467,2
dietilenglicol dibutil éter	79	1/1	2,4	422,5	2,4	432,3	2,0	439,5
		5/1	0,80	427,9	0,84	438,1	0,90	445,7
		9/1	0,71	429,2	0,76	439,5	0,81	447,0
		1/1	2,3	443,4	2,2	452	2,0	458,3
Tetraglima	84	5/1	0,76	446,7	0,80	457,2	0,84	464,7
		9/1	0,68	448,6	0,70	458,7	0,73	466,1
dihexil cetona	73	1/1	15	411,1	12	420,2	11	427,0
		9/1	2,6	431,0	2,7	441,4	2,6	448,8
dihexil éter	84	1/1	2,1	401,0	2,3	409,8	2,3	416,4
		9/1	0,85	403,3	0,94	413,1	1,0	420,3

Ejemplo 1

5 Este ejemplo demuestra los beneficios de añadir un disolvente orgánico (S) a un agente extractivo para mejorar la regeneración del agente extractivo (AE) en presencia de DCA. Como se discute más adelante, los experimentos de este ejemplo se han llevado a cabo con los mismos equipos y condiciones de presión que los usados en el ejemplo comparativo A.

10 Para determinar el efecto un disolvente orgánico sobre el equilibrio vapor-líquido de la mezcla DCA/AE, se usó un aparato de determinación de equilibrio de fase (Fischer VLE 602D). En este aparato de determinación de equilibrio de fase, el recipiente de equilibrio es un aparato de recirculación, equipado con una bomba de circulación Cottrell. La capacidad calorífica y la presión se controlaron usando una unidad de control (sistema Fischer M101). La velocidad de condensación de vapor se mantuvo constante a una gota por segundo. El condensador funcionó a 308° K. La presión se mantuvo constante dentro de una desviación de 0,02 kPa, y se determinó la temperatura de equilibrio con una incertidumbre de 0,1° K. Se alcanzó el equilibrio típicamente después de 30-45 minutos, cuando la temperatura del vapor y la velocidad de destilación fueron ambas constantes. Se tomaron muestras de aproximadamente 50 µl tanto de la fase de vapor como de la fase líquida con una jeringa de 500 µl. Estas muestras se diluyeron con aproximadamente 1 ml de cloroformo-d (es decir, cloroformo deuterado), y se transfirieron a tubos de RMN de 3 mm. Las concentraciones de los componentes se analizaron usando espectroscopía de RMN (espectrómetro Bruker Avance DRX 600 NMR) con una frecuencia de resonancia de protón de 600 MHz, una frecuencia de resonancia de carbono de 150 MHz y una frecuencia de resonancia de fósforo de 243 MHz. Se aplicaron las siguientes condiciones de ¹H-RMN habituales:

15

20

Sonda:	sonda BBO ATM de 5 mm con gradientes en Z
temperatura de funcionamiento:	300° K
frecuencia de funcionamiento	600 MHz
retraso en la relajación:	3 s
pulso:	30 grados
tiempo de adquisición:	2,65 s
potencia:	57 dB
anchura espectral:	12335 Hz
número de barridos:	128
ensanchado de línea:	0,4 Hz
integración de las señales de ¹ H-RMN	manualmente

El DCA ($\geq 99\%$) usado en este ejemplo se obtuvo de Sigma-Aldrich, el ácido nonanoico ($> 97\%$) se obtuvo de Sigma, el difenil éter ($> 99\%$) y el dietilenglicol dibutil éter (99%) se obtuvieron de Aldrich. Todos los productos químicos se usaron sin más purificación.

- 5 Antes del experimento, se preparó una disolución de aproximadamente 100 ml, en la que la relación AE/DCA fue de 9/1 sobre una base molar, y la relación AE/S fue de 1/1 sobre una base molar. Se usó dietilenglicol dibutil éter como agente extractivo en este ejemplo. Se usaron ácido nonanoico ($pK_a = 4,96$) y difenil éter (afinidad por el BF_3 en el intervalo de 40-65 kJ/mol) como disolventes orgánicos en diferentes experimentos. Todos los pesos iniciales de los productos químicos usados para los experimentos de equilibrio de vapor-líquido se muestran en la tabla 5. Los
- 10 experimentos de equilibrio de vapor-líquido se llevaron a cabo a presiones de 5, 7,5 y 10 kPa. Las volatilidades relativas α presentadas en este ejemplo se calcularon como sigue:

$$\alpha_{DCA/AE} = (y_{DCA}/y_{AE})/(x_{DCA}/x_{AE})$$

$$\alpha_{DCA/S} = (y_{DCA}/y_S)/(x_{DCA}/x_S)$$

- 15 en donde y_{DCA} , y_{AE} , y y_S son las fracciones molares de DCA, AE y S en la fase de vapor, y x_{DCA} , x_{AE} , y x_S son las fracciones molares de DCA, AE y S en la fase líquida. Los resultados de los experimentos de equilibrio de vapor-líquido se relacionan en la tabla 6. Los resultados presentados en la tabla 6 demuestran claramente que la adición de un disolvente orgánico al sistema DCA/AE facilita una regeneración más fácil del agente extractivo del DCA a una relación molar AE/DCA de 9/1. La volatilidad relativa del sistema DCA/agente extractivo ($\alpha_{DCA/AE}$) es superior a uno en presencia del disolvente orgánico, contrariamente a los resultados presentados en el ejemplo comparativo A para
- 20 el agente extractivo dietilenglicol dibutil éter a una relación molar AE/DCA de 9 (tabla 2), en el que no se añadió disolvente orgánico. Este ejemplo demuestra por lo tanto los beneficios de añadir una base débil o un ácido débil como disolvente orgánico a un agente extractivo conforme a la presente invención, cuando el agente extractivo muestra un azeótropo durante la regeneración a partir del DCA. Además, la volatilidad relativa del sistema DCA/S ($\alpha_{DCA/S}$) es superior a uno para ambos disolvente orgánicos, lo que significa que la regeneración del agente
- 25 extractivo y el disolvente orgánico a partir del DCA es relativamente sencilla.

Tabla 5

AE	S	masa de DCA [g]	masa de AE [g]	masa de S [g]
dietilenglicol dibutil éter	ácido nonanoico	3,3	50,7	36,7
dietilenglicol dibutil éter	difenil éter	3,5	52,7	41,1

Tabla 6

AE	S	P [kPa]	$\alpha_{DCA/AE}$	$\alpha_{DCA/S}$	T [K]
dietilenglicol dibutil éter		5	1,25	2,18	431,3
	ácido nonanoico	7,5	1,36	2,17	441,1
		10	1,34	2,02	448,2
dietilenglicol dibutil éter		5	1,49	1,27	426,5
	difenil éter	7,5	1,56	1,31	436,7
		10	1,81	1,56	444,4

Ejemplo 2

5 Los disolventes orgánicos (S) añadidos a los agentes extractivos (AE) para mejorar la regeneración del agente extractivo puede afectar a la separación de ácido monocloroacético (MCA)/ácido dicloroacético (DCA) en la columna de destilación extractiva, cuando la columna de destilación se alimenta con el disolvente orgánico o termina en una corriente que se recicla a la columna de destilación extractiva. Por lo tanto, este ejemplo presenta los efectos de los disolventes orgánicos añadidos al agente extractivo sobre la volatilidad relativa del sistema MCA/DCA. Como se discute más adelante, los experimentos de este ejemplo se han llevado a cabo con los mismos equipos, condiciones de presión y método analítico que los usados en el ejemplo 1. Solamente la temperatura del condensador del aparato de determinación de equilibrio de fase fue diferente. La temperatura en este ejemplo fue de 348° K para evitar la cristalización del MCA, contrariamente a los experimentos de regeneración presentados en el ejemplo comparativo B, en el que el condensador funcionó a 308° K, ya que el MCA no estaba presente en los experimentos descritos en el ejemplo comparativo B.

15 El MCA ($\geq 99\%$) y DCA ($\geq 99\%$) usados en este ejemplo se obtuvieron de Sigma-Aldrich, el ácido nonanoico ($\geq 97\%$) se obtuvo de Sigma, el difenil éter ($> 99\%$) y el dietilenglicol dibutil éter ($\geq 99\%$) se obtuvieron de Aldrich. Todos los productos químicos se usaron sin más purificación.

20 Antes del experimento, se preparó una disolución de aproximadamente 100 ml, en la que la relación MCA/DCA fue de 4/1 sobre una base molar, la relación AE/DCA fue de 1/1 sobre una base molar, y la relación AE/S fue de 1/1 sobre una base molar. Se usó dietilenglicol dibutil éter como agente extractivo en este ejemplo. Se usaron ácido nonanoico y difenil éter como disolventes orgánicos en diferentes experimentos. Todos los pesos iniciales de los productos químicos usados para los experimentos de equilibrio de vapor-líquido se muestran en la tabla 7. Los experimentos de equilibrio de vapor-líquido se llevaron a cabo a presiones de 5, 7,5 y 10 kPa. Las volatilidades relativas α presentadas en este ejemplo se calcularon como sigue:

$$25 \quad \alpha_{MCA/DCA} = (y_{MCA}/y_{DCA})/(x_{MCA}/x_{DCA})$$

$$\alpha_{MCA/AE} = (y_{MCA}/y_{AE})/(x_{MCA}/x_{AE})$$

$$\alpha_{MCA/S} = (y_{MCA}/y_S)/(x_{MCA}/x_S)$$

30 en donde y_{MCA} , y_{DCA} , y_{AE} , y y_S son las fracciones molares de MCA, DCA, AE y S en la fase de vapor, y x_{MCA} , x_{DCA} , x_{AE} , y x_S son las fracciones molares de MCA, DCA, AE y S en la fase líquida. Los resultados de los experimentos de equilibrio de vapor-líquido se relacionan en la tabla 8. Los resultados mostrados en la tabla 8 muestran claramente que la adición de los disolventes orgánicos al agente extractivo apenas influye en la volatilidad relativa del sistema MCA/DCA a una relación molar DCA/AE de 1. Las volatilidades relativas del sistema MCA/DCA presentadas en este ejemplo son casi idénticas a los resultados sin disolvente orgánico presentados en la tabla 2 para el agente de extracción dietilenglicol dibutil éter. De este modo, este ejemplo demuestra que la adición de un disolvente orgánico (un ácido débil o una base débil) al agente extractivo apenas afecta a la separación de MCA/DCA en la columna de destilación extractiva, comparado con añadir solamente un agente extractivo. Además, la tabla 8 muestra que las volatilidades relativas del sistema MCA/AE y el sistema MCA/S son superiores a uno (y superiores a la volatilidad relativa del sistema MCA/DCA también) para las mezclas de disolventes orgánicos/agente extractivo y para todas las presiones, lo que significa que puede obtenerse MCA puro en la parte superior de la columna de destilación extractiva.

Tabla 7

AE	S	masa de MCA [g]	masa de DCA [g]	masa de AE [g]	masa de S [g]
dietilenglicol dibutil éter	ácido nonanoico	48,5	16,5	28,0	20,3
dietilenglicol dibutil éter	difenil éter	49,5	16,9	28,6	22,3

Tabla 8

AE	S	P [kPa]	$\alpha_{MCA/DCA}$	$\alpha_{MCA/AE}$	$\alpha_{MCA/S}$	T [K]
dietilenglicol dibutil éter		5	2,06	60,6	11,6	391,5
	ácido nonanoico	7,5	2,35	67,7	12,5	400,7
		10	2,32	61,8	12,2	407,8
dietilenglicol dibutil éter		5	2,27	99,5	3,4	389,6
	difenil éter	7,5	2,33	91,1	3,7	399,0
		10	2,29	90,2	3,7	405,8

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para separar ácido monocloroacético y ácido dicloroacético el uno del otro por medio de destilación extractiva usando, (a) un agente extractivo que es químicamente estable y que tiene una afinidad por el BF_3 de entre 65 kJ/mol y 110 kJ/mol, y (b) un disolvente orgánico que es o un ácido del que el pKa más bajo está entre 3,0 y 6.5 o una base con afinidad por el BF_3 de entre 40 kJ/mol y 75 kJ/mol, con la condición de que dicha afinidad por el BF_3 sea inferior a la afinidad por el BF_3 del agente extractivo, siendo dicho disolvente orgánico químicamente estable, y con un punto de ebullición a presión atmosférica de al menos 468° K,
- que comprende las etapas de
- 10 (i) poner en contacto una mezcla que comprende ácido monocloroacético y ácido dicloroacético con el agente extractivo,
- (ii) destilar la mezcla obtenida en la etapa (i) para obtener una corriente de ácido monocloroacético y una corriente que comprende ácido dicloroacético y el agente extractivo,
- (iii) someter la corriente que comprende ácido dicloroacético y el agente extractivo a una etapa de regeneración,
- 15 en el que el disolvente orgánico se pone en contacto con la mezcla que comprende ácido monocloroacético y ácido dicloroacético de la etapa (i), o en el que el disolvente orgánico se pone en contacto con la mezcla obtenida en la etapa (i) antes de y/o durante la etapa (ii), o en el que el disolvente orgánico se pone en contacto con la corriente que comprende ácido dicloroacético y el agente extractivo obtenida en la etapa (ii) antes de o durante la etapa (iii), o cualquiera de sus combinaciones.
- 20 2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el que el agente extractivo se selecciona del grupo que consiste en óxidos de fosfina, aldehídos, cetonas, éteres y amidas.
3. Procedimiento conforme a la reivindicación 1 o 2, en el que el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en cetonas, éteres, aldehídos, amidas y ácidos carboxílicos.
4. Procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente extractivo tiene una afinidad por el BF_3 de entre 70 kJ/mol y 100 kJ/mol, y preferiblemente entre 75 kJ/mol y 90 kJ/mol.
- 25 5. Procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la mezcla que comprende ácido monocloroacético y ácido dicloroacético se pone en contacto con el agente extractivo y el disolvente orgánico antes de y/o durante la etapa (ii).
6. Procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente extractivo se selecciona del grupo que consiste en tetraglima, dietilenglicol dibutil éter y dihexil éter.
- 30 7. Procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente extractivo regenerado se recicla para la etapa (i) o etapa (ii).
8. Procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el disolvente orgánico regenerado se recicla para la etapa (i), etapa (ii), y/o etapa (iii).
- 35 9. Procedimiento conforme a una cualquier de las reivindicaciones precedentes, en el que el disolvente orgánico tiene un punto de ebullición a presión atmosférica de al menos 487° K, y preferiblemente de al menos 517° K.
10. Procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en difenil éter, ácido nonanoico, ácido neodecanoico y ácido dodecanoico.
- 40 11. Procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa (ii) se lleva a cabo en una columna de destilación, que comprende un evaporador y condensador a una presión inferior a 500 mbar y con una temperatura en la parte inferior de dicha columna de destilación inferior a 453° K.
12. Procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa (iii) la regeneración se lleva a cabo mediante separación por arrastre de vapor o destilación de la corriente que comprende ácido dicloroacético, agente extractivo y disolvente orgánico.
- 45 13. Procedimiento conforme a la reivindicación 12, en el que la etapa (iii) se lleva a cabo en una columna de destilación a una presión inferior a 250 mbar y con una temperatura en la parte inferior de dicha columna de destilación inferior a 493° K.
14. Procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación entre el agente extractivo y el DCA en la etapa (i) está entre 0,5 y 50, sobre una base molar.

15. Procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación entre la cantidad total de disolvente orgánico suministrado en la etapa (iii) y la cantidad total de agente extractivo suministrado en la etapa (iii) está entre 0,1 y 25, sobre una base molar.

16. Procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que

- 5 - la etapa (ii) y la etapa (iii), y opcionalmente la etapa (i) o
- la etapa (iii)

se llevan a cabo en columnas de destilación acopladas térmicamente o en una columna de pared divisoria.

17. Procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el ácido dicloroacético que resulta de la etapa (iii) se somete posteriormente a una etapa de hidrogenación para producir MCA.

10