

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 869**

51 Int. Cl.:

C07C 67/283 (2006.01)

C07C 69/14 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.05.2009 PCT/JP2009/059285**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2009 WO09142245**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2009 E 09750607 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2017 EP 2295395**

54 Título: **Procedimiento para producir acetato de n-propilo**

30 Prioridad:

21.05.2008 JP 2008133403

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

20.07.2017

73 Titular/es:

**SHOWA DENKO K.K. (100.0%)
13-9, Shiba Daimon 1-chome Minato-ku
Tokyo 105-8518, JP**

72 Inventor/es:

**HATANAKA SHIGERU y
FUJIMOTO MASAYUKI**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 625 869 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 producir acetato de n-propilo.

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir acetato de n-propilo mediante una reacción de hidrogenación de un líquido materia prima que contiene acetato de alilo.

10 La presente solicitud reivindica prioridad respecto a la solicitud de patente japonesa nº 2008-133403, presentada en Japón el 21 de mayo de 2008.

Antecedentes de la técnica

15 Convencionalmente, los ésteres saturados tales como el acetato de n-propilo, el acetato de isobutilo y el acetato de n-butilo han sido utilizados comúnmente como disolventes y disolventes de reacción y son compuestos importantes para la industria. Estos ésteres saturados se producen generalmente mediante una reacción de esterificación que resulta de la condensación de un alcohol correspondiente y ácido carboxílico.

20 Sin embargo, en dichas reacciones de esterificación, el equilibrio de reacción no puede desplazarse al lado de producto (ésteres saturados) a menos que se elimine del sistema el agua como producto secundario y resulta industrialmente difícil obtener una tasa de conversión de materia prima y una velocidad de reacción elevadas. Debido a que el calor latente de vaporización del agua es mucho más elevado que el de otros compuestos orgánicos, también existe la dificultad de consumir una gran cantidad de energía durante la
25 separación del agua mediante destilación.

Por otra parte, los ésteres insaturados, que contienen un grupo insaturado, tal como un grupo alilo, un grupo metacrílico o un grupo vinilo, en la parte alcohol de un éster, pueden producirse industrialmente mediante una reacción de carboxilación oxidativa o similar entre una olefina correspondiente y un ácido carboxílico.

30 En particular, es bien conocido que los ésteres que contienen grupo insaturado pueden producirse haciendo reaccionar una olefina correspondiente, oxígeno y un ácido carboxílico en la fase gas en presencia de un catalizador de paladio, y existen numerosos documentos conocidos referentes a dicha producción. Por ejemplo, PTL 1 describe cómo el acetato de alilo puede producirse industrialmente con un rendimiento extremadamente elevado y un rendimiento espacio-tiempo elevado haciendo reaccionar propileno, oxígeno y ácido acético en presencia de un catalizador de paladio en la fase gas.

Además, existen numerosos documentos conocidos que describen una reacción de adición de hidrógeno a un doble enlace carbono-carbono de un éster que contiene un grupo insaturado, tal como acetato de alilo, es
40 decir, una reacción de hidrogenación (también denominada "adición de hidrógeno").

Por ejemplo, PTL 2 da a conocer un procedimiento para producir acetato de n-propilo mediante hidrogenación de acetato de alilo utilizando un catalizador de níquel como catalizador para la reacción de hidrogenación, en otras palabras un catalizador de hidrogenación. PTL 3 describe un procedimiento de producción de acetato
45 de n-propilo mediante la utilización de un catalizador de paladio soportado sobre silicio, un catalizador de paladio soportado sobre alúmina, una esponja de níquel o similar. Según la PTL 3, puede conseguirse una tasa de conversión del acetato de alilo de sustancialmente 100%, mientras que también se consigue una selectividad de acetato de n-propilo de 99,0% o superior. En la PTL 3 se describe que en el caso de la síntesis de acetato de alilo pasando un gas de materia prima que contiene propileno, oxígeno y ácido acético
50 en presencia de un catalizador de paladio en la fase gas, el gas de salida del reactor obtenido de esta manera se enfría y se separa en un componente no condensado y un componente condensado y el acetato de alilo líquido en bruto obtenido como componente condensado se destila para obtener un líquido que contiene acetato de alilo del tope de la columna. En el caso de que este líquido que contiene acetato de alilo se utilice como líquido materia prima y se hidrogene, puede obtenerse el producto diana: acetato de n-propilo.

55 Por otra parte, también es conocido que al sintetizar acetato de alilo haciendo reaccionar propileno, oxígeno y ácido acético en presencia de un catalizador de paladio en la fase gas, se producen productos secundarios y, por ejemplo, PTL 4 describe acroleína y diacetatos (diacetato de alilideno: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(-\text{OCOCH}_3)_2$, 1,3-diacetoxipropeno y similares) como los productos secundarios incluidos en el componente condensado.

60

Listado de referencias

[Literatura de patentes]

65 [PTL 1] Solicitud publicada de patente japonesa no examinada nº 2-91045
[PTL 2] Solicitud publicada de patente japonesa no examinada nº 9-194427

[PTL 3] Folleto de solicitud de patente internacional nº WO 00/064852

[PTL 4] Publicación de patente japonesa nº 2552161

Sumario de la invención

5

Problema técnico

10 Sin embargo, al utilizar procedimientos convencionales tales como los descritos en PTL 3, es decir, al producir acetato de n-propilo llevando a cabo una reacción de hidrogenación en presencia del catalizador de hidrogenación utilizando, como líquido materia prima, un líquido que contiene acetato de alilo que ha sido producido a partir de propileno, oxígeno y ácido acético y obtenido utilizando un procedimiento de purificación tal como la destilación, ha existido el problema de que el catalizador de hidrogenación se deteriora notablemente y con rapidez.

15 Se llevó a cabo la invención bajo dichas circunstancias y es un objetivo de la invención suprimir el deterioro del catalizador de hidrogenación en la medida en que el catalizador pueda utilizarse industrialmente, por ejemplo en el caso en que se produzca acetato de n-propilo mediante la realización de una reacción de hidrogenación en presencia del catalizador de hidrogenación utilizando, como líquido materia prima, un líquido que contiene acetato de alilo o similar que ha sido producido a partir de propileno, oxígeno y ácido acético y obtenido utilizando un procedimiento de purificación tal como la destilación.

20

Solución al problema

25 Como resultado de las investigaciones realizadas por los inventores de la presente invención, se ha descubierto que el líquido que contiene acetato de alilo mencionado anteriormente contiene, como productos secundarios, un compuesto que contiene un grupo formilo, tal como acroleína, propionaldehído o 2-metilcrotonaldehído, o un compuesto que contiene un grupo acrililoíoxi, tal como ácido acrílico o acrilato de alilo o similar, y los inventores han descubierto que al llevar a cabo una reacción de hidrogenación utilizando un líquido que contiene acetato y que contiene dichos compuestos a concentraciones iguales o superiores a un líquido que contiene acetato y que contiene dichos compuestos a concentraciones iguales o superiores a unas concentraciones determinadas como materia prima, el deterioro del catalizador de hidrogenación deviene notable y rápido, es decir, estos productos secundarios son sustancias que intoxican el catalizador de las reacciones de hidrogenación. Por lo tanto, los inventores consideraron que, en el caso de que las concentraciones de dichos productos secundarios contenidos en el líquido materia prima se redujesen a un nivel igual o inferior a un determinado nivel, podría suprimirse el deterioro del catalizador de hidrogenación durante la reacción de hidrogenación, completando de esta manera la invención. De esta manera, la invención se refiere a los ítems [1] a [6] a continuación.

35

40 [1] Un procedimiento para producir acetato de n-propilo, incluyendo someter un líquido materia prima que contiene acetato de alilo a una reacción de hidrogenación, en la que la concentración de un compuesto que contiene un grupo formilo y la concentración de un compuesto que contiene un grupo acrililoíoxi en el líquido materia prima son, respectivamente de 100 ppm o menos en masa.

45

[2] El procedimiento para producir acetato de n-propilo según [1], en el que el líquido materia prima que contiene un líquido contiene un acetato de alilo que se produce a partir de propileno, oxígeno y ácido acético.

50

[3] El procedimiento para producir acetato de n-propilo según [1] o [2], en el que el compuesto que contiene un grupo formilo es por lo menos uno seleccionado de entre acroleína, propionaldehído y 2-metilcrotonaldehído.

55

[4] El procedimiento para producir acetato de n-propilo según [1] o [2], en el que el compuesto que contiene un grupo acrililoíoxi es ácido acrílico y/o acrilato de alilo.

60

[5] El procedimiento para producir acetato de n-propilo según cualquiera de entre [1] a [4], en el que la reacción de hidrogenación utiliza, como catalizador de hidrogenación, un compuesto que contiene por lo menos un elemento seleccionado de entre el grupo que consiste en los elementos de los Grupos 8, 9 y 10 de la tabla periódica.

65

[6] El procedimiento para producir acetato de n-propilo según [5], en el que el catalizador de hidrogenación es un compuesto que contiene por lo menos uno seleccionado de entre el grupo que consiste en paladio, rodio, rutenio, níquel y platino.

Efectos ventajosos de la invención

Según la invención, por ejemplo en el caso en que el acetato de n-propilo se produce llevando a cabo una reacción de hidrogenación en presencia de un catalizador de hidrogenación utilizando, como líquido materia

prima, un líquido que contiene acetato de alilo o similar que ha sido producido a partir de propileno, oxígeno y ácido acético y obtenido utilizando un procedimiento de purificación, tal como destilación, puede suprimirse el deterioro del catalizador de hidrogenación en la medida en que el catalizador puede utilizarse industrialmente. Por lo tanto, puede reducirse la frecuencia del intercambio de catalizador y puede reducirse el coste de producción del acetato de n-propilo.

Breve descripción de los dibujos

la figura 1 es un diagrama de flujo del procedimiento, que representa un ejemplo del procedimiento de producción de acetato de n-propilo sometiendo un líquido materia prima que contiene acetato de alilo a una reacción de hidrogenación.

la figura 2 es un diagrama de flujo del procedimiento, que representa el procedimiento de producción de acetato de n-propilo mediante el sometimiento de un líquido materia prima que contiene acetato de alilo a una reacción de hidrogenación, en los ejemplos.

la figura 3 es un gráfico obtenido representando la proporción de retención del rendimiento frente a la cantidad de impurezas en el líquido de alimentación de la reacción.

Descripción de las formas de realización

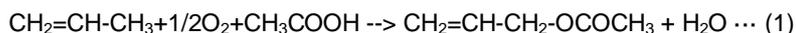
El procedimiento para producir acetato de n-propilo de la invención es un procedimiento de producción de acetato de n-propilo sometiendo un líquido materia prima que contiene acetato de alilo a una reacción de hidrogenación, en el que el procedimiento de concentración de un compuesto que contiene un grupo formilo y la concentración de un compuesto que contiene un grupo acrililoiloxi en el líquido materia prima se fijan respectivamente en 100 ppm en masa o menos.

El líquido materia prima no se encuentra particularmente limitado con la condición de que contenga acetato de alilo, aunque la invención se describirá en detalle haciendo referencia a los dibujos, tomando como ejemplo la utilización, como líquido materia prima, de un líquido que contiene acetato de alilo que ha sido producido a partir de propileno, oxígeno y ácido acético y obtenido utilizando un procedimiento de purificación, tal como destilación y llevando a cabo una reacción de hidrogenación utilizando el líquido.

<Producción de acetato de alilo utilizando propileno, oxígeno y ácido acético como materias primas>

La fórmula de reacción para la producción de acetato de alilo utilizando propileno, oxígeno y ácido acético como materias primas se representa mediante la fórmula (1), a continuación. Al producir acetato de alilo mediante dicha reacción, tal como se representa en la figura 1, en primer lugar se suministra una materia prima gas que contiene propileno, oxígeno y ácido acético a un reactor 11 empacquetado con un catalizador.

[Quím. 1]



No existen limitaciones particulares respecto al propileno utilizado en la presente memoria como la materia prima gas. Aunque pueden mezclarse hidrocarburos saturados inferiores, tales como propano o etano, en la materia prima gas, resulta preferido utilizar propileno de alta pureza. Además, tampoco existen limitaciones particulares respecto al oxígeno. El oxígeno puede diluirse con un gas inerte, tal como gas nitrógeno o dióxido de carbono y, por ejemplo, también puede utilizarse aire. Sin embargo, tal como se muestra en los dibujos, en el caso de gas de reacción no reaccionado circulante que no ha sido utilizado en la reacción, en el reactor 11 como componente no condensado 15 que se describirá a continuación, resulta preferido utilizar oxígeno de alta pureza y en particular oxígeno que presenta una pureza de 99% o superior.

La materia prima gas suministrada al reactor 11 contiene ácido acético, propileno y oxígeno y puede contener además, en caso necesario, nitrógeno, dióxido de carbono, un gas raro o similar como diluyente. Las proporciones preferidas de diversos gases en la cantidad total de la materia prima gas son de entre 4% en vol. y 20% en vol., más preferentemente de entre 6% en vol. y 10% en vol. para el ácido acético, y de entre 5% en vol. y 50% en vol., y todavía más preferentemente de entre 10% en vol. y 40% en vol. para el propileno.

La proporción de ácido acético, propileno y oxígeno en términos de proporción molar preferentemente es tal que ácido acético:propileno:oxígeno=1:0,25 a 13:0,15 a 4, y más preferentemente es tal que ácido acético:propileno:oxígeno=1:1 a 7:0,5 a 2.

El catalizador empacquetado en el reactor 11 puede ser cualquier catalizador que pueda obtener acetato de alilo mediante la reacción de propileno, ácido acético y oxígeno. Un catalizador preferido es un catalizador

sólido soportado que contiene los componentes (a) a (c), a continuación:

(a) paladio,

5 (b) un compuesto que presenta por lo menos un elemento seleccionado de entre cobre, plomo, rutenio y renio, y

(c) por lo menos un compuesto seleccionado de entre acetato de metal alcalino y acetato de metal alcalino-térreo.

10

Aunque puede utilizarse paladio con cualquier valencia como el componente (a), resulta preferido el paladio metálico. El "paladio metálico" tal como se utiliza en la presente memoria se refiere a paladio que presenta una valencia de 0. El paladio metálico puede obtenerse habitualmente mediante reducción de los iones paladio que presentan una valencia de 2 y/o 4 utilizando un agente reductor, tal como hidrazina o hidrógeno. En este momento no resulta necesario que todo el paladio se encuentre en forma metálica.

15

No existen limitaciones particulares respecto a la materia prima del componente (a). No sólo puede utilizarse ciertamente paladio metálico, sino también una sal de paladio que puede convertirse en paladio metálico. Entre los ejemplos de sales de paladio que pueden convertirse en paladio metálico se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, cloruro de paladio, cloruro de paladio sódico, nitrato de paladio y sulfato de paladio.

20

La proporción de portador y componente (a) como proporción en masa preferentemente es tal que la proporción de portador:componente (a)=1:0,1 a 5,0, y más preferentemente es tal que la proporción de portador:componente (a)=1:0,3 a 1,0.

25

Como el componente (b) puede utilizarse una sal que es soluble en agua, tal como nitrato, carbonato, sulfato, sal de ácido orgánico o haluro que presenta por lo menos un elemento seleccionado de entre el grupo que consiste en cobre, plomo, rutenio y renio. Entre ellos resultan preferidos los cloruros ya que se encuentran fácilmente disponibles y presentan una excelente solubilidad en agua. Un elemento preferido de entre los elementos indicados anteriormente podría ser el cobre. Entre los ejemplos de cloruro de cobre se incluyen de manera no limitativa cloruro cuproso, cloruro cúprico, acetato de cobre, nitrato de cobre, acetyl-acetonato de cobre y sulfato de cobre.

30

La proporción entre el componente (a) y el componente (b) como proporción molar preferentemente es tal que componente (a):componente (b)=1:0,05 a 10, y más preferentemente es tal que componente (a):componente (b)=1:0,1 a 5.

35

Un ejemplo preferido del componente (c) es un acetato de metal alcalino y entre los ejemplos específicos del mismo se incluyen acetatos de litio, sodio y potasio. Entre los ejemplos más preferidos se incluyen acetato sódico y acetato potásico, y el acetato potásico es el más preferido.

40

Aunque no existen limitaciones particulares respecto a la cantidad de carga del componente (c), la cantidad de carga preferentemente es de entre 1 y 30 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del portador. Además, con el fin de obtener una cantidad de carga deseada, puede añadirse un acetato de un metal alcalino al reactor 11 según un procedimiento de, por ejemplo, adición del acetato a la materia prima gas en forma de una solución acuosa o solución de ácido acético.

45

No existen limitaciones particulares respecto al portador que soporta el componente catalizador y puede utilizarse cualquier material poroso utilizado generalmente como portador. Entre los ejemplos preferidos de portador se incluyen sílice, alúmina, sílice-alúmina, tierra diatomácea, montmorillonita y titania, mientras que el sílice resulta más preferido. Además, no existen limitaciones particulares respecto a la forma del portador. Entre los ejemplos específicos de la forma del portador se incluyen de manera no limitativa una forma de polvos, una forma esférica y una forma de pélet.

50

Aunque no existen limitaciones particulares respecto al diámetro de partícula del portador, el diámetro de partícula preferentemente es de entre 1 y 10 mm, y más preferentemente de entre 3 y 8 mm. En el caso de que se lleve a cabo la reacción con el catalizador empaquetado en un reactor tubular, en el caso de que el diámetro de partícula sea inferior a 1 mm, existe el problema potencial de que se produzca una gran pérdida de presión al dejar que fluya por el reactor la materia prima gas y que de esta manera no se consiga eficazmente una circulación del gas. Además, en el caso de que el diámetro de partícula exceda 10 mm, existe el problema potencial de que la materia prima gas sea incapaz de difundirse por el interior del catalizador y que de esta manera la reacción catalizada ya no se produzca eficazmente.

55

60

La estructura de poro del portador es tal que el diámetro de poro preferentemente es de entre 1 y 1.000 nm, y más preferentemente de entre 2 y 800 nm.

65

No existen limitaciones particulares respecto al procedimiento de soporte del componente (a), el componente (b) y el componente (c) sobre el portador y puede utilizarse cualquier procedimiento para el soporte.

5 Un ejemplo específico puede ser un procedimiento en el que una solución acuosa del componente (a), tal como una sal de paladio y el componente (b) se impregnen en un portador y después el portador impregnado se trate con una solución acuosa de una sal de metal alcalino. En este tiempo resulta preferido llevar a cabo un tratamiento con álcali sin secar el portador impregnado con el catalizador líquido. El tiempo para un tratamiento con una solución acuosa de una sal de metal alcalino es el tiempo requerido para que la sal del componente catalizador impregnado en el portador sea convertido por completo en un compuesto que es insoluble en agua y habitualmente 20 horas resultan suficientes.

10 A continuación, la sal de metal del componente catalizador que se ha precipitado sobre la capa superficial del portador del catalizador mediante el tratamiento con sal de metal alcalino se somete a tratamiento con un agente reductor con el fin de obtener un metal con valencia cero. El tratamiento de reducción se lleva a cabo, por ejemplo, en estado líquido mediante la adición de un agente reductor, tal como hidrazina o formalina. A continuación, el portador del catalizador se enjuaga con agua hasta que los iones de cloro y similares ya no se detecten, seguido del secado, y después se soporta acetato de un metal alcalino sobre el portador de catalizador. Lo resultante se seca adicionalmente. El soporte puede prepararse mediante el procedimiento descrito anteriormente, aunque el procedimiento no se encuentra limitado al mismo.

15 No existen limitaciones particulares respecto a la forma de reacción utilizada para llevar a cabo la reacción entre propileno, oxígeno y ácido acético en presencia de catalizador y puede seleccionarse una reacción conocida convencionalmente. En general, existe un procedimiento óptimo para el catalizador utilizado y resulta preferido llevar a cabo la reacción en dicha forma óptima. Por ejemplo, en el caso de que se utilice el catalizador sólido soportado indicado anteriormente, resulta ventajoso, en términos de la utilización práctica, utilizar una reacción de flujo en lecho fijo en la que el catalizador está empaquetado en el reactor 11 como forma de reacción.

20 Aunque no existen limitaciones particulares respecto al material del reactor 11, el reactor está realizado preferentemente en un material que presenta resistencia a la corrosión.

25 No existen limitaciones particulares respecto a la temperatura de reacción al suministrar la materia prima gas al reactor 11 y hacerlo reaccionar. La temperatura de reacción preferentemente es de entre 100°C y 300°C, y más preferentemente de entre 120°C y 250°C.

30 No existen limitaciones particulares respecto a la presión de reacción. Desde el punto de vista de las instalaciones, una presión de reacción de entre 0,0 MPaG y 3,0 MPaG (presión medida) resulta ventajosa en la práctica, mientras que una presión de entre 0,1 MPaG y 1,5 MPaG resulta más preferida.

35 También resulta preferido pasar la materia prima gas por el catalizador en el estado estándar a una velocidad espacial de entre 10 h⁻¹ y 15.000 h⁻¹, y particularmente preferido a una velocidad espacial de entre 300 h⁻¹ y 8.000 h⁻¹.

40 En el caso de que la materia prima gas se suministre al reactor 11 bajo dichas condiciones, se obtiene un gas de salida 12 del reactor que contiene acetato de alilo producto de esta manera. A continuación, dicho gas de salida 12 del reactor se envía a un tanque de separación 13 del componente separado, y desde el fondo del tanque de separación 13 del componente condensado, se obtiene un acetato de alilo en bruto líquido 14 que contiene acetato de alilo, ácido acético y agua como componentes principales como el componente condensado, mientras que del tope, se obtiene un componente no condensado 15 que contiene propileno, oxígeno y gas dióxido de carbono como componentes principales. El componente no condensado 15 preferentemente se recicla como materia prima de reacción a partir del tope del tanque de separación 13 del componente condensado en el reactor 11, tal como se muestra en el diagrama.

45 Además, puede proporcionarse una columna de absorción utilizando ácido acético y agua como líquido absorbente, en lugar de proporcionar el tanque de separación 13 de componente condensado.

<Purificación de acetato de alilo en bruto líquido y producción de acetato de n-propilo>

50 A continuación, se purifica el acetato de alilo en bruto líquido 14 y de esta manera se eliminan impurezas tales como los productos secundarios.

55 Específicamente, tal como se representa en la figura 1, una parte o la cantidad completa del acetato de alilo en bruto líquido 14 se suministra a un tanque de separación de aceite-agua 16 y la capa de aceite que contiene una concentración elevada de acetato de alilo se suministra a una primera columna de destilación 17.

A continuación, se extraen y eliminan respectivamente un líquido del fondo de una primera columna de destilación 18 que contiene una concentración elevada de componentes de alto punto de ebullición, tales como ácido acético, ácido acrílico, acrilato de alilo y diacetatos, y un líquido del tope de una primera columna de destilación 19 que contiene una concentración elevada de componentes de bajo punto de ebullición, tales como acroleína, propionaldehído y agua. Estos líquidos eliminados pueden utilizarse como combustible para una caldera, o pueden devolverse al procedimiento de producción de acetato de alilo y reciclarse.

Simultáneamente, de una bandeja intermedia de la columna de la primera columna de destilación 17, se obtiene un líquido destilado de la bandeja intermedia de una primera columna de destilación, es decir, un líquido que contiene acetato de alilo 20. La pureza del acetato de alilo de dicho líquido que contiene acetato de alilo 20 habitualmente es de 95% o superior. Además, la concentración de acroleína, propionaldehído, 2-metilcrotonaldehído, ácido acrílico y acrilato de alilo contenidos en el líquido que contiene acetato de alilo 20 puede variar con las condiciones de reacción para el procedimiento de producción de acetato de alilo o las condiciones de destilación en la primera columna de destilación 17, aunque la concentración habitualmente es de entre 0,1% en masa y 1,0% en masa en total.

A continuación en la presente memoria se indican las condiciones de operación convencionales para la primera columna de destilación 17. La primera columna de destilación 17 se hace funcionar bajo una presión de operación de presión atmosférica + α y el líquido que contiene acetato de alilo 20, del que se incrementa la pureza en un intervalo de temperaturas de entre 100°C y 110°C se elimina mediante destilación de la bandeja intermedia de la columna. Del fondo de la columna se extrae el líquido del fondo 18 de la primera columna de destilación que contiene ácido acético como componente principal a una temperatura del fondo de la columna de entre 120°C y 140°C. Además, el componente del tope de la columna de destilación se condensa en un condensador (no representado en el diagrama) y se convierte en un líquido del tope 19 de una primera columna de destilación. Una parte del líquido puede devolverse a la primera columna de destilación 17. En este momento se separa el líquido del tope 19 de la primera columna de destilación en dos capas, tal como una capa acuosa y una capa aceitosa y las capas pueden devolverse respectivamente como reflujos. La primera columna de destilación 17 habitualmente está constituida de un número de bandejas comprendido en el intervalo de entre 20 y 80 bandejas, y la columna se opera a una proporción de reflujo comprendida en el intervalo de entre 1 y 200.

El líquido que contiene acetato de alilo 20 obtenido de esta manera se transporta a continuación a un reactor de hidrogenación 21 que se encuentra empacado con un catalizador de hidrogenación y se mezcla con un líquido reciclado 22 que se devuelve separadamente al reactor de hidrogenación 21 y un disolvente que es inerte respecto a las reacciones de hidrogenación (en adelante denominado disolvente de dilución; no mostrado en el diagrama) que se extraerá como líquido materia prima. Este líquido materia prima se deja que experimente una reacción de hidrogenación, tal como se muestra en la fórmula (2), posteriormente, bajo la acción del hidrógeno que se encuentra incluido en un gas de alimentación 23 y de esta manera se produce acetato de n-propilo. En el ejemplo ilustrado, se incluye una parte del acetato de n-propilo producido de esta manera en el líquido reciclado 22 y se recicla en el reactor de hidrogenación 21 como disolvente de dilución, mientras que el resto se incluye en un líquido de reacción de hidrogenación 24 y se suministra a una segunda columna de destilación 25. En algunos casos, puede suministrarse la cantidad completa a la segunda columna de destilación 25.

El líquido reciclado 22 incluye productos de reacción tales como el acetato de n-propilo, así como acetato de alilo no reaccionado, productos secundarios y similares. Además, el gas de alimentación 23 que se suministra al reactor de hidrogenación 21 puede incluir un gas de dilución inerte, tal como nitrógeno o un gas raro en caso necesario, además de gas hidrógeno. La expresión "disolvente inerte frente a reacciones de hidrogenación" se refiere a un disolvente que no presenta sustancialmente ningún efecto sobre la reacción de hidrogenación del acetato de alilo.

[Quím. 2]



Resulta necesario que en el líquido materia prima mencionado anteriormente proporcionado al reactor de hidrogenación 21 en la presente invención, la concentración de un compuesto que contiene unos grupos formilo (-CHO) y la concentración de un compuesto que contiene un grupo acrililoiloxi (-O-CO-CH=CH₂) sean de 100 ppm en masa o menos, respectivamente.

Es decir, resulta entonces evidente a partir de las investigaciones realizadas por los inventores que resulta importante suprimir las concentraciones de un compuesto fácilmente polimerizable, tal como un compuesto que contiene un grupo formilo o un compuesto que contiene un grupo acrililoiloxi, o una sustancia reductora en el líquido materia prima, desde el punto de vista de la supresión del deterioro del catalizador de hidrogenación. En particular, al continuar la reacción de hidrogenación para un líquido materia prima en el que por lo menos uno de entre la concentración de un compuesto que contiene unos grupos formilo y la

concentración de un compuesto que contiene unos grupos acrililoixi excede de 100 ppm en masa, el producto de polimerización cubre la superficie del catalizador de hidrogenación y en consecuencia reduce la actividad catalítica. Al bajar la actividad catalítica, se reduce la tasa de conversión de acetato de alilo y como resultado, el sustrato acetato de alilo o el sustrato acetato de 1-propenilo (forma cis y forma trans) resultantes de la isomerización del acetato de alilo llegan a coexistir en el líquido producto de reacción. El acetato de alilo o el acetato de 1-propenilo (forma cis y forma trans) presentan una diferencia pequeña de punto de ebullición en comparación con el acetato de n-propilo y, por lo tanto, resulta difícil separarlos mediante destilación, mientras que resulta difícil separarlos y purificarlos durante los procedimientos de purificación realizados posteriormente. Por lo tanto, se reduce la pureza del acetato de n-propilo como producto final.

La concentración del compuesto que contiene unos grupos formilo y la concentración del compuesto que contiene unos grupos acrililoixi se determina mediante el análisis del líquido materia prima mediante cromatografía de gases (CG).

El compuesto que contiene unos grupos formilo es un denominado compuesto de aldehído y entre los ejemplos específicos se incluyen acroleína, propionaldehído y 2-metilcrotonaldehído. El compuesto que contiene unos grupos acrililoixi es ácido acrílico o un éster del mismo y entre los ejemplos se incluyen ácido acrílico y acrilato de alilo.

En el caso de que se encuentre presente una pluralidad de compuestos que contienen grupos formilo, la concentración total se fija en 100 ppm en masa o menos en el líquido materia prima y también en el caso de que se encuentre presente una pluralidad de compuestos que contienen grupos acrililoixi, la concentración total se fija en 100 ppm en masa o menos en el líquido materia prima. En la práctica, la concentración se fija en una concentración de entre 0,01 ppm en masa y 100 ppm en masa. La concentración del compuesto que contiene unos grupos formilo y la concentración del compuesto que contiene unos grupos acrililoixi en el líquido materia prima se encuentran cada uno independientemente preferentemente entre 0 ppm en masa y 80 ppm en masa, y más preferentemente entre 0 ppm en masa y 50 ppm en masa.

El procedimiento de ajuste de la concentración del compuesto que contiene unos grupos formilo y de la concentración del compuesto que contiene unos grupos acrililoixi en el líquido materia prima, respectivamente, a 100 ppm en masa o menos, puede incluir un procedimiento de ajuste de las condiciones de reacción para el procedimiento de producción de acetato de alilo, un procedimiento de ajuste de las condiciones de destilación (temperatura, número de bandejas, número de columnas de destilación y similares) de la primera columna de destilación 17, un procedimiento de ajuste de la cantidad del disolvente de dilución utilizado, y similares. Dichas concentraciones pueden ajustarse, respectivamente, a 100 ppm en masa o menos mediante la combinación apropiada de dichos procedimientos, o similares.

Un ejemplo del procedimiento de reducción de la cantidad del compuesto que contiene unos grupos formilo y del compuesto que contiene unos grupos acrililoixi a partir de las condiciones de la columna de destilación se describe posteriormente.

En primer lugar, la concentración de impurezas en el líquido que contiene acetato de alilo 20 obtenido de una bandeja intermedia de la columna puede reducirse mediante el incremento de la proporción de reflujo o el incremento de la cantidad extraída en el tope o en el fondo de la columna, como condiciones operativas de la primera columna de destilación 17. Además, entre los ejemplos del procedimiento en solución en términos de instalaciones se incluyen un procedimiento de incremento del número de bandejas en la columna, un procedimiento de utilización de elementos internos con una eficiencia de bandeja elevada, un procedimiento de fijación de la posición de extracción del líquido que contiene acetato de alilo 20 en un número de bandejas apropiado, y un procedimiento para provisión de una pluralidad de columnas de destilación para incrementar el grado de purificación. Evidentemente, debido a que el exceso de instalaciones o las condiciones operativas ineficientes pueden reducir la eficiencia económica, resulta necesario encontrar las condiciones óptimas.

Además, también puede considerarse la incorporación de una columna de extracción o la utilización de otros procedimientos de separación que el experto ordinario en la materia podrá concebir, por ejemplo un procedimiento de adsorción o un procedimiento de separación mediante membranas.

Por ejemplo, en el caso de un líquido en el que la composición de la materia prima suministrada en la primera columna de destilación 17 incluye 64% en masa de acetato de alilo, 22% en masa de ácido acético, 13% en masa de agua y que contiene 500 ppm en masa de propionaldehído y 440 ppm en masa de acroleína como compuestos que contienen grupos formilo, y 4.500 ppm en masa de acrilato de alilo y 2.000 ppm en masa de ácido acrílico, dicho líquido puede convertirse de manera que las concentraciones de los compuestos que contienen grupos formilo y los compuestos que contienen grupos acrililoixi en el líquido extraído de la bandeja intermedia sean de entre 100 ppm en masa y 1.000 ppm en masa, mediante la fijación del número real de bandejas en 60, la proporción de reflujo de la capa de aceite en 130, la proporción de reflujo de la capa acuosa en 3 y la proporción D/F (=cantidad extraída de la bandeja intermedia/cantidad e alimentación en la columna de destilación) en 0,6. Además, en el caso de que se proporcionen más columnas de

destilación o se diluya el líquido con el líquido reciclado 22 o similar, las concentraciones de los compuestos que contienen grupos formilo y los compuestos que contienen grupos acrililoiloxi en el punto temporal de suministrarlos en el reactor de hidrogenación 21 puede ajustarse en 100 ppm en peso o menos.

5 En las explicaciones proporcionadas anteriormente, se ha ilustrado un caso de mezcla del líquido que contiene acetato de alilo 20 obtenido de esta manera con el líquido reciclado 22 y un disolvente de dilución y considerando la mezcla como un lí. Sin embargo, no es necesariamente un requisito mezclar el líquido que contiene acetato de alilo 20 con el líquido reciclado 22 y un disolvente de dilución, y el líquido que contiene acetato de alilo puede mezclarse únicamente con el líquido reciclado 22 para la utilización como líquido materia prima, o puede mezclarse únicamente con un disolvente de dilución para la utilización como líquido materia prima. El líquido que contiene acetato de alilo por sí solo puede utilizarse como un líquido materia prima sin mezclarlo con dichos líquidos. En cualquiera de dichos casos resulta importante ajustar la concentración del compuesto que contiene unos grupos formilo y la concentración del compuesto que contiene unos grupos acrililoiloxi en el líquido materia prima, respectivamente, a 100 ppm en masa o menos el punto temporal de suministrarlo al reactor de hidrogenación 21.

20 Sin embargo, desde el punto de vista de la reducción de la temperatura de la reacción de hidrogenación del acetato de alilo, resulta preferente llevar a cabo la reacción de hidrogenación tras diluir el líquido de reacción con un disolvente de dilución. Es decir, en la reacción de hidrogenación del acetato de alilo, resulta preferida una temperatura de reacción más baja debido a que resulta fácil suprimir una reacción de hidrogenólisis. Debido a que las reacciones de hidrogenación generan grandes cantidades de calor (por ejemplo, la cantidad de calor generado que acompaña a la hidrogenación de 1 kg de acetato de alilo es de 1.607 kJ), en el caso de que únicamente se haga reaccionar acetato de alilo, la temperatura en el sistema de reacción se incrementará marcadamente debido a la generación de calor que acompaña a la reacción de hidrogenación. Esto puede comportar una posibilidad de acelerar la reacción de hidrogenólisis. Con el fin de suprimir dicho incremento extremo de la temperatura, resulta preferido llevar a cabo la reacción de hidrogenación después de diluir el acetato de alilo con un disolvente de dilución que sea inerte respecto a las reacciones de hidrogenación.

30 La concentración de acetato de alilo en el líquido materia prima en el momento de suministrarlo al reactor de hidrogenación 21 preferentemente se encuentra comprendida en el intervalo de entre 1% en masa y 50% en masa, más preferentemente en el intervalo de entre 3% en masa y 30% en masa, y todavía más preferentemente en el intervalo de entre 5% en masa y 15% en masa.

35 En el caso de que la concentración del acetato de alilo sea inferior a 1% en masa, el incremento extremo de la temperatura causado por la generación de calor puede suprimirse suficientemente; sin embargo, en el caso de que la concentración del acetato de alilo se reduzca en exceso, se reduce en consecuencia la productividad. Por otra parte, en el caso de que la concentración de acetato de alilo exceda 50% en masa, resulta difícil suprimir suficientemente el incremento extremo de temperatura causado por la generación de calor. Además, en el caso de que se utilice una reacción adiabática en fase líquida (en particular una reacción adiabática en fase líquida en dos fases gas-líquido), se dará una probabilidad incrementada de que no resulte posible controlar la temperatura en el interior del reactor (por ejemplo, la temperatura en el interior del reactor no puede controlarse en un intervalo adecuado de 0°C a 200°C).

45 Aunque no existen limitaciones particulares respecto a dicho disolvente de dilución, resulta preferente un disolvente orgánico que no presente ningún doble enlace entre carbonos etilénico (enlaces C=C) desde el punto de vista de ser menos susceptible a las reacciones de hidrogenación.

50 Entre los ejemplos específicos de lo expuesto anteriormente se incluyen ésteres saturados, tales como acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de butilo, acetato de isopropilo, propionato de n-propilo, propionato de etilo, propionato de butilo y propionato de isopropilo; hidrocarburos, tales como ciclohexano, n-hexano y n-heptano; hidrocarburos aromáticos, tales como benceno y tolueno; cetonas, tales como acetona y metil-etil-cetona; hidrocarburos halogenados, tales como tetracloruro de carbono, cloroformo, cloruro de metileno y cloruro de metilo; éteres, tales como éter dietílico o éter di-n-propílico; alcoholes, tales como etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol y sec-butanol, y amidas tales como N-metil-2-pirrolidona y N,N-dimetilacetamida. Entre ellos, los ésteres saturados, los hidrocarburos y las cetonas resultan preferidos desde el punto de vista de que son menos susceptibles a reacciones de hidrogenación y es menos probable que provoquen la hidrogenólisis del acetato de alilo.

60 Además, debido a que el acetato de n-propilo producido mediante la reacción es inerte frente a la reacción de hidrogenación, el líquido reciclado 22 que contiene dicho compuesto también puede utilizarse como un disolvente de dilución.

65 No existen limitaciones particulares respecto al gas hidrógeno utilizado en el gas de alimentación 23. Normalmente, puede utilizarse gas hidrógeno disponible comercialmente, aunque resulta preferente utilizar gas hidrógeno de alta pureza. Sin embargo, la cantidad de gas hidrógeno suministrada preferentemente es

5 igual o superior a la cantidad teórica de gas hidrógeno necesaria para producir acetato de n-propilo a partir de acetato de alilo. La cantidad suministrada más preferentemente se encuentra comprendida en el intervalo de entre 1,1 y 3,0 veces la cantidad teórica molar, y particularmente preferentemente en el intervalo de 1,1 a 2,0 veces la cantidad molar teórica. En el caso de que la cantidad de gas hidrógeno suministrada sea igual o inferior a la cantidad teórica, en el caso de que se produzcan reacciones secundarias tales como una reacción de hidrogenólisis, la cantidad de hidrógeno consumida por las reacciones laterales provoca escasez de hidrógeno en la reacción original. Además, en el caso de que la cantidad de gas hidrógeno suministrada resulte excesiva, resultará económicamente desventajosa.

10 Como catalizador de hidrogenación, resulta preferido un catalizador que contenga un elemento seleccionado de entre los elementos de los Grupos 8, 9 y 10 de la tabla periódica (según la International Union of Pure and Applied Chemistry, nomenclatura de química inorgánica, edición revisada, 1989; en lo sucesivo aplicada igualmente), es decir, hierro, rutenio, osmio, cobalto, rodio, iridio, níquel, paladio o platino. Entre los ejemplos preferidos del elemento se incluyen paladio, rodio, rutenio, níquel y platino, y de entre ellos resultan particularmente preferidos paladio, rodio y rutenio.

15 El catalizador de hidrogenación puede utilizarse por sí solo como elementos (o compuestos) individuales, o puede encontrarse soportado sobre un portador, según se requiera. En el caso de una reacción de hidrogenación realizada utilizando un aparato de reacción en lecho fijo, que se describirá a continuación, resulta más preferido un catalizador soportado sobre un portador debido a que se obtiene una superficie de metal grande durante el contacto entre el catalizador de hidrogenación y el acetato de alilo.

20 Un material utilizado normalmente como portador para el soporte del catalizador (por ejemplo un material poroso) puede utilizarse como el portador para los catalizadores de hidrogenación, sin ninguna limitación particular. Entre los ejemplos preferidos específicos de dicho portador se incluyen sílice, alúmina, dióxido de titanio, tierra diatomácea, carbono y mezclas de los mismos.

25 El moldeo de dichos portadores en una forma de pélet o en una forma esférica permite que resulte cómoda su manipulación, lo que resulta preferido.

30 Aunque no existen limitaciones particulares a la superficie específica de portador, resulta preferido utilizar un portador que presente una superficie específica grande, desde el punto de vista de facilitar la dispersión satisfactoria del metal catalítico. Más específicamente, el valor de la superficie específica determinada según el procedimiento BET preferentemente es de entre $10 \text{ m}^2/\text{g}$ y $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$, más preferentemente de entre $30 \text{ m}^2/\text{g}$ y $800 \text{ m}^2/\text{g}$ y particularmente preferentemente de entre $50 \text{ m}^2/\text{g}$ y $500 \text{ m}^2/\text{g}$. Además, aunque tampoco existen limitaciones particulares, el volumen de poro total del portador preferentemente es de entre $0,05 \text{ ml/g}$ y $6,5 \text{ ml/g}$ y más preferentemente de entre $0,1 \text{ ml/g}$ y $5,0 \text{ ml/g}$ (en particular de entre $0,5 \text{ ml/g}$ y $3,0 \text{ ml/g}$).

35 No existen limitaciones particulares respecto a la forma del portador y la forma puede seleccionarse convenientemente de entre las formas comúnmente conocidas. Desde el punto de vista de la uniformidad de presión en el interior del reactor de hidrogenación 21, una forma de pélet, una forma esférica, una forma cilíndrica hueca, una forma de radio de rueda, un portador catalítico monolítico de tipo panel de abeja con canales de flujo paralelos o un portador cerámico espumado con un sistema de poros abierto resulta preferente, resulta particularmente preferente una forma de pélet o una forma esférica en vista de la conveniencia del procedimiento de producción.

40 En el caso de que el catalizador producido sobre un portador es cargue en masa en un lecho catalítico, el portador puede utilizarse sin una reducción excesiva de la presión y al cargar la masa, resulta preferible que el portador presente una superficie geométrica muy grande en comparación con el volumen total de carga en masa. A partir de dichos puntos, el portador preferentemente presenta un tamaño externo comprendido en el intervalo de entre $0,5$ y $5,0 \text{ mm}$, y más preferentemente en el intervalo de entre $1,0$ y $4,5 \text{ mm}$.

45 La reacción de hidrogenación puede llevarse a cabo en forma de cualquiera de entre una reacción en fase gas y una reacción en fase líquido.

50 En el caso de una reacción en fase gas, puede utilizarse un aparato de reacción de tipo lecho fijo, un aparato de reacción de tipo lecho móvil, un aparato de reacción de tipo lecho fluidizado y similares, para la forma estructural del reactor de hidrogenación 21 y más generalmente se utiliza un aparato de reacción de lecho fijo.

55 En el caso de que se realice una reacción en fase gas, resulta preferido considerar las cuestiones siguientes. En general, el calor de reacción que acompaña a la hidrogenación es extremadamente elevado. Además, en el caso de una reacción en fase gas, la temperatura al introducir una sustancia reactiva en el reactor de hidrogenación 21 se fija a una temperatura igual o superior al punto de ebullición de la sustancia reactiva. En este caso, en el caso de que se intente incrementar el rendimiento de espacio-tiempo, se incrementará la cantidad de calor generado que acompaña a la hidrogenación y la temperatura en el interior del reactor de

hidrogenación 21 se elevará más allá de una temperatura de reacción adecuada (por ejemplo 200°C) y es un problema potencial que la reacción de hidrogenólisis como reacción lateral resulte acelerada. A modo de contramedida de lo anterior, se suprime la cantidad de calor generado mediante la reducción del rendimiento espacio-tiempo o mediante el control de la temperatura mediante enfriamiento o similar.

A este respecto, en el caso de realizar una reacción en fase líquida, la temperatura al introducir una sustancia reactiva en el reactor de hidrogenación 21 puede fijarse a un valor inferior al punto de ebullición de la misma y, de acuerdo con lo anterior, existe una ventaja en que resulta fácil mantener una temperatura de reacción adecuada (por ejemplo 200°C o inferior).

En el caso de una reacción en fase líquida, entre los ejemplos específicos de la forma estructural del reactor de hidrogenación 21 se incluyen un tipo de lecho fijo, un tipo de lecho fluidizado y un tipo de lecho agitado. Desde el punto de vista de la facilidad de separación del catalizador después de la reacción y el producto, resulta más preferido de entre los anteriores un aparato de reacción de lecho fijo.

La reacción de hidrogenación utiliza gas hidrógeno, ya que el flujo de un fluido en una reacción en fase líquida utilizando un aparato de reacción en lecho fijo implica un flujo en dos fases gas-líquido compuesto de un líquido que contiene las materias primas y un gas que contiene gas hidrógeno. El flujo de dos fases gas-líquido puede dividirse en tres tipos que consisten en un tipo de contracorriente gas-líquido, un tipo de cocorriente gas-líquido de flujo descendente y un tipo de cocorriente de flujo ascendente gas-líquido, basándose en el comportamiento de flujo de las materias primas gas y líquido. Aunque puede utilizarse cualquiera de ellos en la invención, resulta más preferido el tipo de cocorriente gas-líquido de flujo descendente ya que permite un contacto eficiente entre el hidrógeno y el catalizador requerido para la reacción.

En resumen de lo anterior, desde el punto de vista del incremento del rendimiento de espacio-tiempo en el que se suprime simultáneamente la hidrogenólisis, el tipo de reacción más preferente para el reactor de hidrogenación 21 es una reacción en fase líquida de tipo flujo de dos fases gas-líquido y el comportamiento de flujo del mismo es el tipo cocorriente gas-líquido de flujo descendente.

En el caso de realizar una reacción en fase líquida de tipo flujo de dos fases gas-líquido, resulta preferido realizar la reacción de hidrogenación en forma de una reacción adiabática en fase líquida mediante la utilización de un líquido materia prima que se ha diluido con los disolventes de dilución indicados anteriormente, desde el punto de vista de la supresión de una reacción de hidrogenólisis. De esta manera, puede reducirse la concentración de acetato de alilo en el líquido materia prima y resultan innecesarias medidas tales como el enfriamiento del reactor de hidrogenación 21.

No existen limitaciones particulares respecto a la forma del reactor de hidrogenación 21. En el caso de que se utilice una forma de reacción de tipo cocorriente gas-líquido de flujo descendente utilizando un aparato de reacción de lecho fijo, resulta preferente utilizar un reactor dotado de una camisa de refrigeración, un aparato de reacción multitubular provisto de una camisa de refrigeración o un aparato de reacción adiabática. Un aparato de reacción adiabática resulta preferido desde el punto de vista del coste de construcción del reactor de hidrogenación 21, la tasa de conversión de acetato de alilo o similares.

La temperatura de reacción de hidrogenación puede variar con el tipo de materias primas, aunque la temperatura de reacción preferentemente es de entre 0°C y 200°C, y particularmente preferentemente de entre 40°C y 150°C. En el caso de que la temperatura de reacción sea inferior a 0°C, tiende a resultar difícil obtener una tasa de reacción suficiente, mientras que en el caso de que la temperatura exceda de 200°C, tiende a producirse hidrogenólisis con facilidad.

En el caso de que se realice una reacción en fase gas, la presión de reacción de la reacción de hidrogenación es tal que se obtiene una actividad suficiente incluso a presión normal. En consecuencia, resulta preferido llevar a cabo la reacción a presión normal. Sin embargo, en el caso de que la presión sea elevada en la medida en que el acetato de alilo puede vaporizarse a una temperatura de 200°C o inferior, la reacción puede acelerarse bajo condiciones presurizadas, en caso necesario.

Por otra parte, en el caso de realizar una reacción en fase líquida de tipo flujo de dos fases gas-líquido, resulta preferente presurizar la reacción desde el punto de vista de garantizar una concentración de hidrógeno disuelto. Desde el punto de vista de garantizar una concentración de hidrógeno suficiente en el reactor durante la reacción en fase líquida de tipo flujo de dos fases gas-líquido, la manera de hacer fluir la materia prima gas y líquida preferentemente implica el tipo de cocorriente gas-líquido de flujo descendente, tal como se ha mencionado anteriormente.

En el caso de que se realice una reacción en fase líquida de tipo flujo de dos fases gas-líquido, la presión de reacción preferentemente se encuentra comprendida en el intervalo de entre 0,05 MPaG y 10 MPaG, y más preferentemente en el intervalo de entre 0,3 MPaG y 5 MPaG. En el caso de que la presión de reacción sea

inferior a 0,05 MPaG, tiende a ser difícil que la reacción de hidrogenación resulte suficientemente acelerada, mientras que por otra parte, en el caso de que la presión de reacción exceda 10 MPaG, la reacción de hidrogenólisis tiende a producirse con facilidad.

- 5 Desde el punto de vista de garantizar una concentración de hidrógeno suficiente en el interior del reactor de hidrogenación 21, la forma de reacción de tipo cocorrente gas-líquido de flujo descendente tal como se ha mencionado anteriormente es la más preferida.

<Purificación de acetato de n-propilo>

10

El líquido de reacción de hidrogenación 24 obtenido del reactor de hidrogenación 21 se suministra a la segunda columna de destilación 25. A continuación, el líquido de fondo 26 de la segunda columna de destilación que contiene una concentración elevada de componentes de elevado punto de ebullición, tales como ácido acético y propionato de propilo, y el líquido de tope 27 de la segunda columna de destilación que contiene más de los componentes de bajo punto de ebullición, tales como gas C3, propionaldehído y agua, se extraen respectivamente, y se extrae un producto acetato de n-propilo de alta pureza 28 de la bandeja intermedia de la segunda columna de destilación 25. En el presente procedimiento puede obtenerse un producto acetato de n-propilo de alta pureza 28.

15

20

Tal como se ha descrito en detalle, en el caso de que se produzca acetato de n-propilo mediante el sometimiento de un líquido materia prima que contiene acetato de alilo a una reacción de hidrogenación, al fijar respectivamente en 100 ppm en masa o menos la concentración de un compuesto que contiene unos grupos formilo y la concentración de un compuesto que contiene unos grupos acrililoxi en el líquido materia prima, se suprime el deterioro del catalizador de hidrogenación y puede mantenerse la actividad catalítica. El procedimiento para producir acetato de n-propilo de la invención resulta particularmente útil en el caso de que se utilice como líquido materia prima un líquido que contiene acetato de alilo de alta pureza obtenido mediante la purificación de un líquido de acetato de alilo en bruto obtenido a partir de propileno, oxígeno y ácido acético mediante un procedimiento de purificación tal como la destilación.

25

30 Ejemplos

A continuación en la presente memoria se describe la invención más específicamente haciendo referencia a ejemplos y ejemplos comparativos, aunque no se pretende que la invención se considere limitada a dichos ejemplos.

35

Las definiciones de los términos utilizados en los ejemplos y ejemplos comparativos son los siguientes.

Rendimiento (%)=(número de moles de acetato de n-propilo producido)/(número de moles de acetato de alilo introducido en el reactor) x 100

40

Proporción de conservación del rendimiento (%)=Rendimiento tras un periodo de 100 horas desde el inicio de la reacción/rendimiento tras un periodo de 3 horas desde el inicio de la reacción x 100

45

Se determinó la relación composicional del líquido condensado obtenido en los ejemplos respectivos mostrados posteriormente, mediante cromatografía de gases (CG). Se muestran a continuación las condiciones de las mediciones.

(Condiciones de la CG)

50

- Instrumento: GC-17A (fabricado por Shimadzu Corp.)

- Detector: detector de ionización de llama de hidrógeno

55

- Procedimiento de medición: procedimiento de estándar interno (sustancia de estándar interno: 1,4-dioxano)

- Temperatura de inyección: 200°C

60

- Condiciones de calentamiento: mantenidos durante 10 minutos a 40°C, seguido de calentamiento a una tasa de 5°C/minuto y mantenimiento durante 30 minutos a 200°C

- Columna: TC-WAX (fabricada por GL Science, Inc.); diámetro interno: 0,25 mm, grosor de película: 0,25 µm, longitud: 30 m.

65

Entre los reactivos utilizados en la reacción se incluyen las sustancias siguientes:

acetato de alilo: fabricado por Showa Denko K.K., pureza: 99,6%; acetato de 1-propenilo, 3.594 ppm; ácido acético, 151 ppm; agua, 59 ppm.

5 Acetato de n-propilo: fabricado por Kishida Chemical Co., Ltd., pureza: 99,7%; acetato de isopropilo, 459 ppm; n-propanol, 2.696 ppm; agua, 170 ppm.

Acroleína: fabricada por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., pureza>90%

10 Propionaldehído: fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., pureza +98%

2-Metilcrotonaldehído: fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., pureza>95%

Ácido acrílico: fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., pureza +98%

15 Acrilato de alilo: fabricado por Alfa Aesar GmbH, pureza +90%

(Ejemplo 1)

20 En el diagrama de flujo representado en la figura 2, se empaquetaron 80 cm³ de un catalizador de paladio de tipo soportado (soporte de alúmina, pélets con un diámetro de 3 mm x una longitud de 3 mm; contenido de paladio: 0,3% en masa, "catalizador PGC" fabricado por N.E. Chemcat Corp.) como catalizador de hidrogenación en un reactor cilíndrico de acero inoxidable 36 (volumen interno: 80 cm³) con un diámetro interno de 20 mmØ destinado a ser utilizado como lecho 37 empaquetado con catalizador y la presión en el reactor 36 se ajustó a 0,8 MPaG con gas hidrógeno. Se pasó el gas hidrógeno por el reactor 36 desde una tubería de suministro de gas hidrógeno 32 a una tasa de 16,6 NI/h y la temperatura fijada del horno eléctrico en el reactor 36 se fijó en 80°C. A continuación, se pasó un líquido mixto de acetato de n-propilo:acetato de alilo=9:1 (% en vol.) como líquido de alimentación de reacción (líquido materia prima) por el reactor 36 desde el tope del reactor 36 por una tubería de suministro de líquido 31 a un caudal de 400 cm³/h (tipo lecho fijo, tipo co-corriente gas-líquido de flujo descendente).

30 El líquido de alimentación de reacción no contenía diversas sustancias, tales como acroleína, propionaldehído, 2-metilcrotonaldehído, ácido acrílico y acrilato de alilo, y la concentración de los mismos era de 0 ppm en masa.

35 La mezcla de reacción obtenida de un gas de salida 33 del reactor se condensó en un condensador 38, y el líquido condensado 34 obtenido de esta manera se analizó utilizando un CG bajo las condiciones indicadas anteriormente. El número de referencia 35 en la figura se refiere a un gas no condensado. El rendimiento obtenido tras un periodo de 3 horas desde el inicio de la reacción y el rendimiento obtenido tras un periodo de 100 horas se muestran en la tabla 1. La proporción entre el rendimiento obtenido tras un periodo de 100 horas desde el inicio de la reacción y el rendimiento obtenido tras un periodo de 3 horas desde el inicio de la reacción se definió como la proporción de conservación del rendimiento, expresada en porcentaje. La proporción de conservación del rendimiento se representó frente a la cantidad de impurezas añadidas al líquido de alimentación de reacción, es decir, la concentración de un compuesto que contiene unos grupos formilo y un compuesto que contiene unos grupos acrililoxi (figura 3).

45 (Ejemplo 2)

50 Se hidrogenó acetato de alilo en el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, con la excepción de que se utilizó un catalizador de paladio de tipo soportado (portador de carbono activado de cuesco de palma, producto de pulverización (mallas 4 a 8), contenido de paladio: 0,5% en masa, "0.5% pD-Carbon Grain (W) LA type" fabricado por N.E. Chemcat Corp.) como catalizador de hidrogenación. Se muestran los resultados en la tabla 1 y en la figura 3.

55 (Ejemplo 3)

Se hidrogenó acetato de alilo con el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, con la excepción de que se utilizó un catalizador de platino de tipo soportado (portador de alúmina, pélets con un diámetro de 3 mm x una longitud de 3 mm, contenido de platino: 0,3% en masa, "HDMax800Tab" fabricado por SÜD Chemie Catalysts, Inc.) como catalizador de hidrogenación. Se muestran los resultados en la tabla 1 y en la figura 3.

60 (Ejemplo 4)

65 Se hidrogenó acetato de alilo con el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, con la excepción de que se utilizó un catalizador de níquel de tipo soportado (portador de tierra diatomácea, producto moldeado con forma cilíndrica con un diámetro de 5,2 mm x una longitud de 4,6 mm, contenido de níquel: 50% en masa, "N111" fabricado por Nikki Chemical Co., Ltd.) como catalizador de hidrogenación. Se muestran los

resultados en la tabla 1 y en la figura 3.

(Ejemplo 5)

5 Se hidrogenó acetato de alilo con el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, con la excepción de que se incorporaron 20 ppm en masa de acroleína en el líquido mixto de acetato de n-propilo:acetato de alilo=9:1 (% en vol.) como líquido de alimentación de reacción. Se muestran los resultados en la tabla 1 y en la figura 3.

(Ejemplos 6 a 19 y ejemplos comparativos 1 a 13)

10

Se hidrogenó acetato de alilo con el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, con la excepción de que se incorporaron los compuestos que contienen grupos formilo y los compuestos que contienen grupos acrililoiloxi, del tipo y cantidades presentadas en la tabla 1, en el líquido mixto de acetato de n-propilo:acetato de alilo=9:1 (% vol.) destinado a la utilización como líquido de alimentación de reacción y se utilizaron los catalizadores presentados en la tabla 1. Se presentan los resultados en la tabla 1 y en la figura 3 (sin embargo, no se presenta el ejemplo 19 en la figura 3).

15

[Tabla 1]

	Catalizador de hidrogenación	Cantidad de impurezas en líquido de alimentación de reacción (ppm en masa)					Rendimiento (%)	
		Compuesto que contiene unos grupos formilo			Compuesto que contiene unos grupos acrililoiloxi		Horas transcurridas desde el inicio de la reacción (h)	
		ACR	PALD	MCAD	AA	ALAc	3	100
Ejemplo 1	Catalizador PGC	0	0	0	0	0	99,2	99,1
Ejemplo 2	Pd-carbono	0	0	0	0	0	99,3	99,3
Ejemplo 3	HDMax	0	0	0	0	0	97,5	97,4
Ejemplo 4	N111	0	0	0	0	0	98,0	98,0
Ejemplo 5	Catalizador PGC	20					99,0	98,1
Ejemplo 6	Catalizador PGC		20				99,0	98,5
Ejemplo 7	Catalizador PGC			20			99,1	98,6
Ejemplo 8	Catalizador PGC				20		99,0	98,2
Ejemplo 9	Catalizador PGC					20	99,1	98,3
Ejemplo 10	Catalizador PGC	20		10			98,9	98,3
Ejemplo 11	Catalizador PGC	30	10				99,0	98,1
Ejemplo 12	Catalizador PGC				20	20	98,8	98,2
Ejemplo 13	Pd-carbono	30	20				99,2	98,6
Ejemplo 14	Pd-carbono				10	20	99,1	97,9
Ejemplo 15	HDMax	20					97,2	96,9
Ejemplo 16	HDMax				30		97,4	97,2
Ejemplo 17	N111	30					97,8	96,9
Ejemplo 18	N111				10		97,9	97,1
Ejemplo 19	Catalizador PGC	30			20		98,9	98,2
Ejemplo comparativo 1	Catalizador PGC	120					98,9	87,3
Ejemplo comparativo 2	Catalizador PGC	200					98,9	82,2
Ejemplo comparativo 3	Catalizador PGC		120				99,0	89,2
Ejemplo comparativo 4	Catalizador PGC	90	50				98,4	86,0
Ejemplo comparativo 5	Catalizador PGC			130			99,2	84,2
Ejemplo comparativo 6	Catalizador PGC				120		98,2	87,2
Ejemplo comparativo 7	Catalizador PGC					200	98,0	81,1
Ejemplo comparativo 8	Catalizador PGC				80	50	98,5	87,1
Ejemplo comparativo 9	Catalizador PGC	90	50				99,1	83,1
Ejemplo comparativo 10	Catalizador PGC			150	130		99,0	80,1
Ejemplo comparativo 11	Pd-carbono	200					99,1	83,1
Ejemplo comparativo 12	HDMax	140					96,9	81,1
Ejemplo comparativo 13	N111	120				120	97,9	82,3

20

PGC: catalizador PGC
 Pd-carbono: Pd al 0,5%-partículas de carbono
 HDMax: HDMax800Tab
 N111: N111

ACR: acroleína
 PALD: propionaldehído
 MCAD: 2-metilcrotonaldehído
 AA: ácido acrílico
 5 ALAc: acrilato de alilo

10 Tal como resulta evidente a partir de la tabla 1 y la figura 3, según los ejemplos respectivos en los que la concentración del compuesto que contiene unos grupos formilo y la concentración del compuesto que contiene unos grupos aciloiloxi en el líquido materia prima (líquido de alimentación de reacción) se fijaron respectivamente en 100 ppm en masa o menos, no se produjo prácticamente ninguna reducción del rendimiento incluso tras un periodo de 100 horas desde el inicio de la reacción y se suprimió el deterioro del catalizador de hidrogenación.

15 Aplicabilidad industrial

La invención puede aplicarse a un procedimiento para la producción de acetato de n-propilo mediante una reacción de hidrogenación de un líquido materia prima que contiene acetato de alilo.

Listado de números de referencia

- 20 11: reactor
 12: gas de salida del reactor
 13: tanque de separación de componente condensado
 14: líquido de acetato de alilo en bruto
 25 15: componente no condensado
 16: tanque de separación aceite-agua
 17: primera columna de destilación
 18: líquido del fondo de la primera columna de destilación
 19: líquido del tope de la primera columna de destilación
 30 20: líquido que contiene acetato de alilo
 21: reactor de hidrogenación
 22: líquido reciclado
 23: gas de alimentación
 24: líquido de reacción de hidrogenación
 35 25: segunda columna de destilación
 26: líquido del fondo de la segunda columna de destilación
 27: líquido del tope de la segunda columna de destilación
 28: producto acetato de n-propilo
 31: tubo de suministro de líquido
 40 32: tubo de suministro de gas hidrógeno
 33: gas de salida del reactor
 34: líquido condensado
 35: gas no condensado
 36: reactor cilíndrico de acero inoxidable
 45 37: lecho empaquetado con catalizador
 38: condensador

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para producir acetato de n-propilo, que comprende someter un líquido materia prima que contiene acetato de alilo a una reacción de hidrogenación, en el que el líquido materia prima se obtiene utilizando un proceso de purificación, y en el que una concentración de un compuesto que contiene un grupo formilo y una concentración de un compuesto que contiene un grupo aciloiloxi en el líquido materia prima son respectivamente 100 ppm en masa o inferiores.
- 10 2. Procedimiento para producir acetato de n-propilo según la reivindicación 1, en el que el líquido materia prima contiene un líquido que contiene acetato de alilo que se produce a partir de propileno, oxígeno y ácido acético.
- 15 3. Procedimiento para producir acetato de n-propilo según la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto que contiene un grupo formilo es por lo menos uno seleccionado de entre acroleína, propionaldehído y 2-metilcrotonaldehído.
- 20 4. Procedimiento para producir acetato de n-propilo según la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto que contiene un grupo aciloiloxi es el ácido acrílico y/o el acrilato de alilo.
- 25 5. Procedimiento para producir acetato de n-propilo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la reacción de hidrogenación utiliza, como un catalizador de hidrogenación, un compuesto que contiene por lo menos un elemento seleccionado de entre el grupo que consiste en los elementos del Grupo 8, Grupo 9 y Grupo 10 en la tabla periódica.
- 30 6. Procedimiento para producir acetato de n-propilo según la reivindicación 5, en el que el catalizador de hidrogenación es un compuesto que contiene por lo menos uno seleccionado de entre el grupo que consiste en paladio, rodio, rutenio, níquel y platino.
- 35 7. Procedimiento para producir acetato de n-propilo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el proceso de purificación es un proceso que utiliza uno o más seleccionados de entre destilación, una columna de extracción, un proceso de adsorción y un proceso de separación por membrana para proporcionar dichas concentraciones de los compuestos.
8. Procedimiento para producir acetato de n-propilo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el proceso de purificación se realiza para proporcionar dichas concentraciones de los compuestos.

FIG. 1

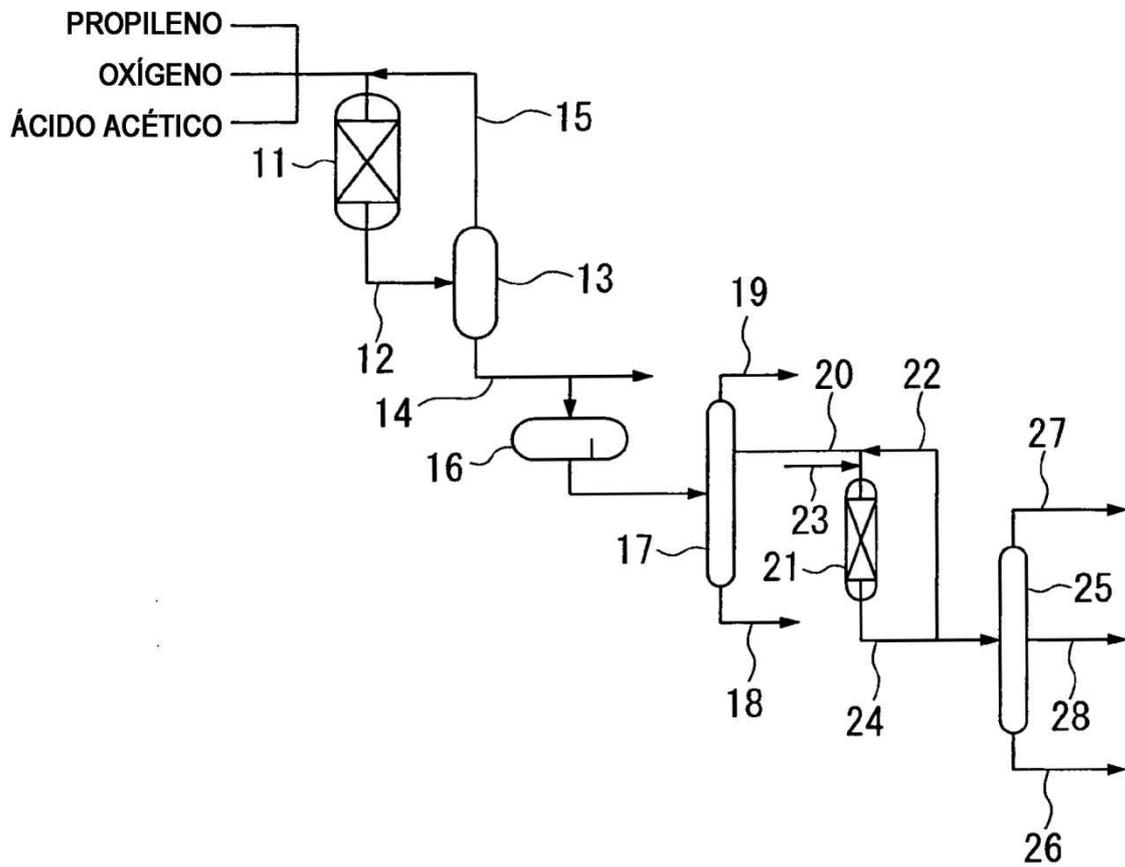


FIG. 2

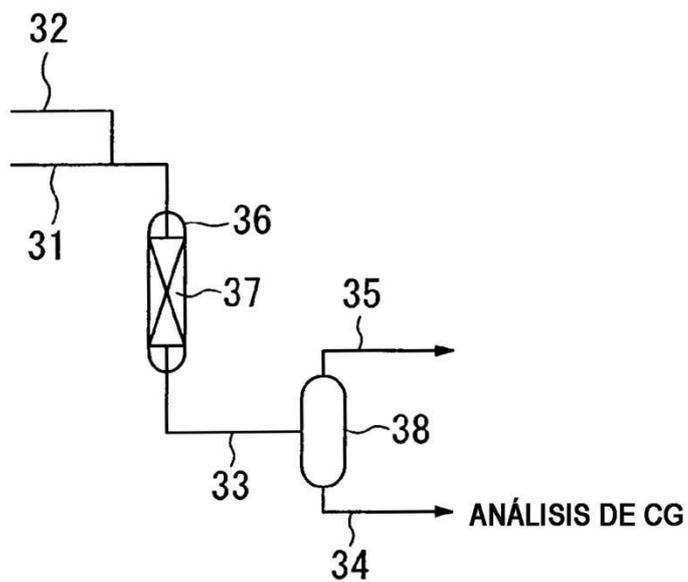


FIG. 3

