



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 278 887**

(51) Int. Cl.:

C07C 45/82 (2006.01)

C07C 47/22 (2006.01)

C07C 47/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02292393 .2**

(86) Fecha de presentación : **27.09.2002**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1300384**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **09.04.2003**

(54) Título: **Proceso para recuperar acroleína o aldehído propiónico a partir de corrientes acuosas diluidas.**

(30) Prioridad: **21.06.2002 US 177710**
03.10.2001 US 326901 P

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.08.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.08.2007

(73) Titular/es: **Arkema Inc.**
2000 Market Street
Philadelphia, Pennsylvania 19103-3222, US

(72) Inventor/es: **Schon, Steven G.;**
Daniel, Samuel M. y
Sander, Richard A.

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Proceso para recuperar acroleína o aldehído propiónico a partir de corrientes acuosas diluidas.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere al campo de la recuperación y purificación de compuestos, en particular la purificación de acroleína o aldehído propiónico, a partir de una solución acuosa diluida que contiene impurezas.

10 **Antecedentes de la invención**

La acroleína y aldehído propiónico son productos químicos industriales importantes útiles en una diversidad de síntesis orgánicas. Por ejemplo, la acroleína puede hacerse reaccionar con metil-mercaptano para formar aldehído beta-metiltiopropiónico (MTPA).

15 La acroleína se produce convencionalmente por la oxidación en fase vapor de propileno sobre un catalizador en fase sólida. Esta reacción produce una mezcla gaseosa que contiene acroleína, gases (v.g., nitrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, y dióxido de carbono), propileno, agua, y sub-productos de reacción tales como ácido acrílico, ácido acético, ácido fórmico, formaldehído, acetaldehído, alcohol alílico y polímeros resultantes de la degradación de la acroleína.

20 Típicamente, la acroleína se purifica de los gases efluentes de la reacción por absorción en agua, dando como resultado una corriente acuosa diluida de acroleína (típicamente menos de 5% de acroleína) que contiene también impurezas de sub-productos de la reacción de punto de ebullición bajo tales como formaldehído, acetaldehído, aldehído propiónico, alcohol alílico y acetona. La acroleína bruta acuosa diluida producida en el paso de absorción se somete luego a destilación para separar el azeótropo acroleína/agua. Los métodos actuales de purificación, que son bien conocidos en la técnica, implican la destilación en columnas múltiples de la solución bruta de acroleína para recuperar un producto relativamente puro. Véase, por ejemplo, la Patente U.S. No. 3.433.840 de Takesaburo *et al.*

30 Una destilación típica en columnas múltiples para recuperación de acroleína tiene 3 columnas, y opera como sigue: una columna de concentración (1ª columna) separa acroleína bruta concentrada como un producto destilado de cabezas, yendo a parar el agua y las impurezas de punto de ebullición más elevado al fondo de la columna. El agua puede reciclarse. El destilado de acroleína (típicamente de una pureza superior a 92% en peso) se encuentra en su contenido de agua azeotrópico o cerca del mismo, y contiene impurezas de punto de ebullición bajo tales como acetaldehído.

35 El destilado de acroleína de la primera columna se envía luego a una columna de separación de “ligeros” (2ª columna), que separa las impurezas de punto de ebullición bajo, especialmente acetaldehído, como producto destilado. La acroleína concentrada empobrecida en ligeros pasa luego a “los fondos”, es decir, cae al fondo de la columna de eliminación de ligeros para pasar a la columna siguiente.

40 Obsérvese que el acetaldehído no puede separarse eficientemente de la acroleína antes de pasar por la columna de concentración, dado que el acetaldehído tiene una afinidad demasiado alta para el agua. Es sabido que un destilado de acetaldehído aislado aguas arriba de la columna de concentración contiene cantidades importantes de acroleína, lo que representa una pérdida indeseable de recuperación de acroleína.

45 Después de pasar por la columna de eliminación de ligeros, el concentrado de acroleína empobrecido en ligeros (denominado también los “colas de la columna de ligeros”) se envía a una columna de producto (3ª columna), en la cual se recoge como producto destilado acroleína purificada, y las impurezas pesadas y los productos de degradación de acroleína se separan por el fondo de la columna. Una fracción de acroleína se pierde en las colas de la columna, debido tanto a limitaciones en la separación como a la formación de productos de degradación térmica (v.g., formación de dímero y polímeros de acroleína; véase más adelante).

50 Opcionalmente, la columna de producto puede hacerse funcionar como una destilación extractiva, por lo que se añade a la columna un disolvente de intervalo de ebullición intermedio. El disolvente cae al fondo de la columna de recuperación, diluyendo y reduciendo la temperatura de ebullición de la porción inferior de la columna. La corriente de colas de “disolvente/pesados” se envía a una columna de recuperación de disolvente, donde el disolvente se recoge como un producto destilado y se recicla a la columna de purificación. Las impurezas de punto de ebullición elevado y los productos de degradación térmica se retiran como colas. Dependiendo del disolvente elegido, puede conseguirse una separación adicional de agua (hasta por debajo de la composición azeotrópica normal de acroleína).

60 Aunque son ampliamente utilizados, los métodos de destilación en columnas múltiples para recuperación de acroleína tienen cierto número de desventajas importantes de costes y operativas.

65 Por ejemplo, las columnas múltiples y los aparatos de soporte requeridos para este proceso representan una inversión importante de capital para una instalación comercial de producción de acroleína. Es costoso también mantener un sistema de columnas de destilación múltiples.

Además, cada columna en el sistema de columnas múltiples no puede realizar una separación perfecta, y por consiguiente existe una pérdida de recuperación acumulada de acroleína de hasta varios enteros por ciento debido a pérdidas de separación en cada plato de destilación.

- 5 Asimismo, la acroleína es un monómero térmicamente sensible que forma dímeros cíclicos y polímeros lineales por exposición al calor. Se hace referencia en esta memoria a dichos dímeros y polímeros como “productos de degradación térmica”. La cantidad de productos de degradación térmica formados en cualquier sistema sigue ciertas funciones no lineales con respecto a temperatura y concentración de acroleína/tiempo de residencia en el sistema de destilación (la función es exponencial con respecto a la temperatura; y “potencial” con respecto a concentración/tiempo de resi-
- 10 dencia). Así, las temperaturas más altas o tiempos de resistencia prolongados en un sistema de destilación da como resultado una producción excesiva de productos de degradación térmica.

- Los productos de degradación térmica son insolubles, y pueden ensuciar las partes internas y los cambiadores de calor del equipo de destilación. Una producción excesiva de productos de degradación térmica durante la destilación requiere parada y limpieza frecuentes del equipo de destilación, dando como resultado pérdida de producción y altos
- 15 costes de mantenimiento. Adicionalmente, cualesquiera productos de degradación térmica formados representan una pérdida de rendimiento de acroleína irrecuperable, lo que se traduce en una penalidad económica para el fabricante de acroleína.

- 20 Durante la destilación en columnas múltiples, la acroleína se ve expuesta repetidamente a altas temperaturas y sometida a tiempos de residencia relativamente largos en las columnas. Por ello, se registra una producción importante de productos de degradación térmica, dando como resultado pérdidas de rendimiento irrecuperables y ensuciamiento rápido del sistema de destilación.

- 25 La formación de productos de degradación térmica puede reducirse por la adición de inhibidores de la polimerización de acroleína (v.g., hidroquinona, fenotiazina, y derivados de hidroquinona o fenotiazina) al sistema de destilación. Dado que los productos de degradación térmica pueden formarse en cualquier plato del proceso de destilación, tienen que añadirse inhibidores de polimerización a la cabeza de cada columna en un sistema de destilación de columnas múltiples. Además, los inhibidores de polimerización sin reaccionar se pierden en el subproducto de colas pesadas, y
- 30 pueden contaminar finalmente el producto acroleína. El uso de inhibidores de polimerización en un sistema de destilación de columnas múltiples puede representar por tanto un coste de operación importante para los fabricantes de acroleína.

- El aldehído propiónico tiene equilibrio vapor-líquido (VLE) y propiedades químicas prácticamente idénticas a la
- 35 acroleína. La purificación de este compuesto por destilación en columnas múltiples tiene inconvenientes similares a los arriba descritos para la acroleína.

- Lo que se precisa, por tanto, es un método de purificación de acroleína o aldehído propiónico que pueda realizarse con menos equipo (y por consiguiente menos costes de capital), que permita una recuperación eficiente de los pro-
- 40 ductos sin las pérdidas de separación inherentes a los sistemas de columnas múltiples, y que utilice temperaturas y tiempos de residencia menores a fin de reducir la formación de productos de degradación térmica.

Breve descripción de las figuras

- 45 La Fig. 1 es un esquema de un sistema de destilación básico de una sola columna de la invención, que muestra la salida de la toma de extracción lateral del líquido.

- La Fig. 2 es un esquema de un sistema de destilación de una sola columna de la invención con un condensador interno intermedio.
- 50

- La Fig. 3 es un esquema de un sistema de destilación en una sola columna de la invención que tiene un condensador parcial convencional lateral externo con un depósito de reflujo.

- La Fig. 4 es un esquema de destilación de una sola columna de la invención con un condensador parcial lateral
- 55 externo elevado y sin depósito de reflujo.

- La Fig. 5 es un esquema de un sistema de destilación de una sola columna de la invención que muestra una sección de arrastre de materias volátiles y una sección de rectificación.

60 Sumario de la invención

- Inesperadamente, se ha encontrado que pueden recuperarse acroleína o aldehído propiónico purificados de una sola columna de destilación por al menos una salida de la toma de extracción lateral de líquido dispuesta entre el punto de alimentación del producto bruto y el sitio de destilación para las impurezas de punto de ebullición bajo. El producto
- 65 purificado está sorprendentemente exento de contaminantes de punto de ebullición bajo. Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar un método para purificar acroleína o aldehído propiónico, que comprende los pasos de:

1) proporcionar una solución acuosa diluida que comprende acroleína o aldehído propiónico e impurezas de punto de ebullición bajo;

2) Proporcionar un sistema de destilación de una sola columna que comprende:

- i. una columna de destilación que tiene un condensador de cabeza;
- ii. una entrada de alimentación de producto bruto en la columna de destilación;
- iii. un sitio de destilación para las impurezas de punto de ebullición bajo por encima de la entrada de la alimentación de producto bruto;
- iv. una salida de la toma de extracción lateral de líquido para recuperar acroleína o aldehído propiónico purificados localizada entre la entrada de alimentación de producto bruto y el sitio de destilación para las impurezas de punto de ebullición bajo; y
- v. un punto de toma para la eliminación del agua y las impurezas pesadas, que incluye preferiblemente un sitio de destilación para las impurezas pesadas, por debajo de la entrada de la alimentación de producto;

3) introducir la solución acuosa diluida en la columna de destilación por la entrada de alimentación de producto bruto a fin de destilar la solución acuosa diluida;

4) recuperar acroleína o aldehído propiónico purificados por la salida de la toma de extracción lateral de líquido; y

5) recuperar opcionalmente agua, sustancialmente exenta de acroleína o aldehído propiónico por la salida inferior.

En una realización preferida, una porción del agua procedente de la salida del fondo se recicla para uso en otro lugar del proceso, v.g., en la absorción de acroleína, para producir la alimentación acuosa a la columna. Preferiblemente, el producto purificado recuperado es acroleína.

En un aspecto de la invención, el sistema de destilación de una sola columna opera a un vacío parcial. Preferiblemente, el sistema opera a una presión parcial de 53330-86660 Pa (400 a 650 mm (absolutos)), más preferiblemente a una presión de 78660-86660 Pa (590-650 mm Hg absolutos) en el plato de extracción lateral.

En otro aspecto de la invención, el sistema de destilación de una sola columna comprende adicionalmente uno o más condensadores parciales de vapores internos o externos, en una posición intermedia entre la toma de extracción lateral del líquido y el condensador de cabezas.

En otro aspecto adicional de la invención, el sistema de destilación de una sola columna comprende adicionalmente uno o más platos de separación, por ejemplo una sección de arrastre de materias volátiles, una sección de rectificación, y una sección de eliminación de ligeros.

En un aspecto adicional de la invención, el método para purificar acroleína o aldehído propiónico comprende adicionalmente el paso de añadir al menos un inhibidor de polimerización al sistema de destilación de una sola columna. En la realización, el inhibidor de polimerización se añade en un punto situado por debajo de la salida de la toma de extracción lateral, pero por encima de la alimentación de solución acuosa diluida. En otra realización, el inhibidor de polimerización se añade al sistema de destilación de una sola columna en un punto situado por encima de la salida de la toma de extracción lateral cuando el inhibidor es compatible con los usos finales del producto acroleína o aldehído propiónico.

Todos los porcentajes expresados en esta memoria son valores de porcentaje en peso.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un método de purificación de acroleína (2-propenal; $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$; CAS Reg. No. 107-02-8) o aldehído propiónico (propanal; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$; CAS Reg. No. 123-38-6) con un sistema de destilación de una sola columna. El sistema de destilación de una sola columna comprende una salida de la toma de extracción lateral para recuperar acroleína o aldehído propiónico purificados, que está localizada entre un punto de alimentación de producto bruto y un sitio de destilación de impurezas de punto de ebullición bajo en la columna.

Como se utiliza en esta memoria, “impurezas de punto de ebullición bajo” significa cualquier material (distinto de un azeótropo acroleína/agua o aldehído propiónico/agua) que está presente en una solución acuosa diluida bruta de acroleína o aldehído propiónico, y que tiene un punto de ebullición menor que o igual a la acroleína o el aldehído propiónico. Por ejemplo, impurezas de punto de ebullición bajo son aquellos materiales cuya composición con relación a acroleína o aldehído propiónico está enriquecida (mayor concentración) en la fase vapor en comparación con la composición del líquido en equilibrio con el vapor. Impurezas de punto de ebullición bajo incluyen, por ejemplo, formaldehído, acetaldehído, dióxido de carbono, propileno, propano, y oxígeno.

Tal como se utiliza en esta memoria, “impurezas de punto de ebullición alto” significa cualquier material (distinto de un azeótropo acroleína/agua o aldehído propiónico/agua) que está presente en una solución acuosa diluida bruta de acroleína o aldehído propiónico, y que tiene un punto de ebullición mayor que o igual a la acroleína o el aldehído propiónico. Por ejemplo, impurezas de punto de ebullición alto son aquellos materiales cuya composición con relación a acroleína o aldehído propiónico está empobrecida (menor concentración) en la fase vapor en comparación con la composición del líquido en equilibrio con el vapor. Impurezas de punto de ebullición alto incluyen, por ejemplo, alcohol alílico, acetona, ácido acrílico, agua, e inhibidores de polimerización.

Configuraciones de la extracción lateral para recuperación de acroleína o aldehído propiónico no han sido utilizadas hasta ahora en sistemas de destilación que no utilizaban un disolvente o arrastrador adicional, dado que se creía que las impurezas de punto de ebullición bajo serían extraídas junto con el producto cuando pasan por el punto de extracción lateral, proporcionando un producto impuro. Así, la acroleína o el aldehído propiónico se han recuperado típicamente como producto de destilación de cabezas o colas. Asimismo, para alcanzar el nivel de pureza deseado, se realizan usualmente destilaciones en columnas múltiples de acroleína o aldehído propiónico.

Se ha encontrado ahora, inesperadamente, que pueden recuperarse acroleína o aldehído propiónico purificados por una salida de la toma de extracción lateral en un sistema de destilación de una sola columna, sin contaminación apreciable con impurezas de punto de ebullición bajo. Esto se consigue aun cuando la extracción lateral está posicionada en la columna de destilación por debajo del sitio de destilación para las impurezas de punto de ebullición bajo. Así pues, puede utilizarse convenientemente un sistema de destilación de una sola columna para purificar acroleína y aldehído propiónico a partir de soluciones acuosas diluidas brutas.

Tal como se utiliza en esta memoria, el “sitio de destilación de las impurezas de punto de ebullición bajo” es aquella parte de la columna de destilación en la cual se separan las impurezas de punto de ebullición bajo. Tal como se utiliza en esta memoria, el “sitio de destilación de las impurezas de punto de ebullición alto” es aquella parte de la columna de destilación en la cual se separan las impurezas de punto de ebullición alto.

Tal como se utiliza en esta memoria, “purificar” o “purificado” indica un producto que tiene una impureza de 95% como mínimo, sin más de 1% de impurezas de punto de ebullición bajo y sin más de 4% de agua, preferiblemente con una pureza de al menos 96%, sin más de 0,4% de impurezas de punto de ebullición bajo y sin más de 3,0% de agua, y más preferiblemente con al menos 97% de pureza, sin más de 0,2% de impurezas de punto de ebullición bajo y sin más de 2,6% de agua.

El sistema de destilación de una sola columna de la invención alcanza altas recuperaciones globales de producto, con pérdidas mínimas debidas a ineficiencias de separación y formación de productos de degradación térmica. El sistema es también menos complejo y utiliza menos equipo que los procesos de destilación en columnas múltiples convencionales, y por consiguiente tiene costes operativos notablemente inferiores, y menores requerimientos de mantenimiento y productos químicos auxiliares.

El uso del sistema de destilación de una sola columna evita también la formación excesiva de productos de degradación térmica, dado que la acroleína no se ve expuesta a las temperaturas, concentraciones, y tiempos de residencia relativamente altos encontrados en el recalentador de colas de los sistemas de destilación en columnas múltiples convencionales. Las pérdidas de recuperación por degradación térmica y las tasas de ensuciamiento son por consiguiente notablemente menores. Adicionalmente, se necesitan menos inhibidores de polimerización, dado que los inhibidores precisan añadirse únicamente a una sola columna. Esto reduce significativamente los costes operativos asociados con la adición de los inhibidores.

En el presente sistema, pueden alimentarse los inhibidores de polimerización a la columna en puntos situados por debajo de la salida de la toma de extracción lateral de producto. El inhibidor no consumido caerá al fondo de la columna, y no será extraído con el producto de acroleína purificado. Esto ofrece potencial para una operación mejorada y mantenimiento reducido de la sección inferior (más caliente y por tanto más propensa a ensuciamiento) de la columna por inhibición mejorada del ensuciamiento, sin riesgo de poner en compromiso la calidad del producto acroleína.

Los inhibidores de polimerización inyectados por debajo de la salida de la toma de extracción lateral no precisan ser compatibles por tanto con los usos finales del producto de extracción lateral, con tal que el inhibidor sea sustancialmente no volátil y se inyecte en un punto situado suficientemente por debajo de la salida de la toma de extracción lateral para asegurar que sustancialmente no es arrastrado inhibidor alguno en la salida de la toma de extracción lateral.

Los inhibidores de polimerización que son aceptables para uso con el producto purificado pueden añadirse por encima de la salida de la toma de extracción lateral del producto, v.g., en el condensador o reflujo, como se realiza en los sistemas convencionales de destilación de acroleína. Por ejemplo, una solución del inhibidor de polimerización líquido puede pulverizarse en la entrada de vapores de un condensador de columna de destilación. Tales inhibidores de polimerización compatibles pueden utilizarse en lugar de, o además de, los añadidos por debajo del producto de la toma de extracción lateral.

Inhibidores de polimerización adecuados incluyen, pero sin carácter limitante, inhibidores que comprenden hidroquinona (HQ) y derivados de HQ (v.g., el éter metílico de HQ) e inhibidores que comprenden fenotiazina (PTZ) y

derivados de PTZ. Por ejemplo, el inhibidor de polimerización puede comprender HQ, PTZ o sus derivados disueltos en acroleína. El inhibidor de polimerización puede comprender también mezclas de HQ, PTZ, y/o sus derivados.

Como se ha expuesto anteriormente, el aldehído propiónico tiene un equilibrio vapor-líquido y propiedades químicas que son prácticamente idénticas a los de la acroleína. Así pues, es evidente que el método presente puede utilizarse también para recuperar y purificar aldehído propiónico. Para facilidad de ilustración, sin embargo, la invención se expone más adelante en términos de purificación de acroleína.

Los procesos de síntesis de acroleína convencionales producen un producto gaseoso que contiene acroleína y otras impurezas orgánicas. Este producto gaseoso se absorbe en agua para formar un azeótropo acroleína/agua que puede separarse de las impurezas de punto de ebullición bajo por destilación.

Por ejemplo, el producto gaseoso procedente de la oxidación catalítica en fase gaseosa de propileno puede absorberse en agua para dar una solución acuosa de acroleína diluida bruta (es decir, con menos de 5%), que contiene también impurezas de subproductos de reacción de punto de ebullición bajo tales como formaldehído, acetaldehído, dióxido de carbono, propileno, propano y oxígeno, así como impurezas de punto de ebullición alto tales como alcohol alílico, ácido acrílico y acetona. Las soluciones diluidas de acroleína adecuadas para purificación por el presente método pueden obtenerse también de otras fuentes.

En la práctica de la presente invención, se introduce una solución diluida bruta de acroleína en un sistema de destilación de una sola columna configurado para la destilación de acroleína. Está dentro de la experiencia en la técnica seleccionar el tamaño y la configuración de los componentes del sistema para la separación de acroleína a partir de la solución diluida. El sistema debe tener una salida de la toma de extracción lateral para retirar la acroleína purificada localizada entre la alimentación del producto bruto y el sitio de destilación de las impurezas de punto de ebullición bajo.

La localización de los puntos de alimentación del producto bruto y de la toma de extracción lateral no es crítica, con tal que estos componentes estén localizados entre las colas de la columna y del destilado de cabezas. Dentro de estos parámetros, una persona con experiencia ordinaria en la técnica puede determinar fácilmente la localización precisa de estos componentes que es consistente con la consecución de la pureza de acroleína objetivo. Sin embargo, la salida de la toma de extracción lateral, debe encontrarse por encima del punto de alimentación del producto bruto.

El sistema de destilación de una sola columna de la invención puede hacerse funcionar por debajo de la presión atmosférica, a la presión atmosférica, o a presión superatmosférica. La operación del sistema de extracción de una sola columna a vacío parcial permite la recuperación del producto acroleína purificado con un contenido de agua reducido. Típicamente, la consecución de un producto de acroleína con contenido reducido de agua requiere destilación asistida con disolventes (destilación extractiva). Asimismo, pueden utilizarse temperaturas internas (de plato) más bajas cuando el sistema opera a vacío parcial, lo cual reduce la tasa de formación de productos de degradación térmica y su ensuciamiento asociado.

En una realización, la columna de destilación opera a la presión atmosférica (es decir, 760 mm Hg (absolutos)) tal como se mide en la cabeza de la columna. En una realización preferida, el sistema opera a vacío parcial. Cuando la columna opera por debajo de la presión atmosférica, debería aplicarse un vacío suficiente a fin de que la salida de la toma de extracción lateral se encuentre en un área de presión subatmosférica, por ejemplo de 53330-86660 Pa (400 a 650 mm Hg (absolutos)) tal como se mide en el espacio de vapor a la salida de la toma de extracción lateral. Preferiblemente, la columna de destilación opera a 78660-86660 Pa (590 hasta 650 mm Hg (absolutos)), tal como se mide en el espacio de vapor a la salida de la toma de extracción lateral.

Debe entenderse que la presión en el interior de la columna de destilación aumenta desde la cabeza al fondo, y por consiguiente la presión a la salida de la toma de extracción lateral puede no ser la misma que la presión medida en la cabeza de la columna. En los sistemas de destilación de una sola columna más pequeños, este diferencial de presión no es grande (v.g., aproximadamente 2-3 mm Hg (absolutos) para toda la columna). El diferencial de presión a lo largo de la columna de destilación en los sistemas de destilación comerciales de una sola columna puede ser más importante. Por ejemplo, el aumento de presión en las columnas comerciales puede estimarse como aproximadamente 3-5 mm Hg (absolutos) por bandeja para las columnas de bandejas, y 1-15 mm Hg (absolutos) por cada pie (1 pie ~30,5 cm) de altura de relleno para las columnas de relleno.

Un sistema de destilación de una sola columna de la invención designado respectivamente (1) se muestra en Fig. 1. En el presente método, una solución acuosa diluida bruta que contiene acroleína e impurezas de punto de ebullición bajo se introduce desde la fuente (2) en la columna de destilación (4) a través de una entrada de alimentación de producto bruto (3), que está localizada típicamente cerca del fondo de la columna. Preferiblemente, la columna de destilación tiene un menor diámetro por encima del punto de alimentación que por debajo del punto de alimentación, lo que es consistente con una buena práctica de diseño a fin de evitar la inundación de las secciones de la columna.

La solución bruta de acroleína se calienta a ebullición por el elemento de calefacción (5) localizado en el fondo de la columna de destilación (4). Por ejemplo, la solución diluida bruta de acroleína puede calentarse a una temperatura comprendida entre aproximadamente 99 y 110°C, de modo preferible aproximadamente 99,5°C. Sin embargo, la temperatura precisa requerida para hervir la solución puede variar. El elemento de calefacción (5) puede comprender

- cualquier componente o sistema diseñado para aportar calor a una columna de destilación, tales como se conocen en la técnica. Por ejemplo, el elemento de calefacción (5) puede comprender un recalentador convencional, serpentín de calefacción internos, camisa o manta calefactora, o aparato de inyección de vapor vivo. En una realización, el recalentador puede ser del diseño de circulación forzada, a fin de asegurar velocidades altas y minimizar los depósitos de ensuciamiento. Preferiblemente, el elemento de calefacción (5) comprende un recalentador calentado por un medio de calefacción que no está a más de 20°C por encima de la temperatura del punto de burbuja de la corriente acuosa de la toma de punto de ebullición alto. Esto minimiza la temperatura de “piel” del recalentador, lo cual reduce a su vez la tasa de polimerización y ensuciamiento del recalentador por impurezas pesadas tales como alcohol alílico y ácido acrílico.
- La ebullición de la solución bruta de acroleína hace que la solución se evapore parcialmente y se desplace hacia arriba en la columna de destilación, donde los componentes de la solución se separan unos de otros. La acroleína se recupera en forma líquida por una salida de la toma de extracción lateral de líquido (7) localizada entre el punto de alimentación del producto bruto (3) y el sitio de destilación de las impurezas de punto de ebullición bajo (6). Las impurezas de punto de ebullición bajo pasan más allá de la salida de la toma de extracción lateral, son condensadas parcial o totalmente por un condensador (8), y se recogen en el sitio de destilación (6) de las impurezas de punto de ebullición bajo. Una porción de las impurezas de punto de ebullición bajo condensadas se hace volver a la cabeza de la columna (4) como reflujo (9). El agua y las impurezas de punto de ebullición elevado se retiran por la toma (10) del fondo de la columna.
- La salida de la toma de extracción lateral (7) comprende cualquier salida adecuada para retirar material de la columna de destilación (4), y puede incluir cualquier componente o aparato para esta función como es bien conocido en la técnica; por ejemplo, válvulas de control, bombas, solenoides con temporizadores, etc. Preferiblemente, la columna de destilación (4) está provista de una sola salida de la toma de extracción lateral (7).
- El sitio de destilación de las impurezas de punto de ebullición bajo (6) puede estar localizado en cualquier componente o aparato diseñado para condensar y separar total o parcialmente las impurezas de punto de ebullición bajo de la columna de destilación; (v.g., acetaldehído, formaldehído, propileno, propano, y oxígeno) además de proporcionar reflujo líquido a la cabeza de la columna. Tales componentes o aparatos son bien conocidos en la técnica. Las impurezas de punto de ebullición bajo pueden salir del sistema como un líquido (6a) y/o como una corriente de destilado vapor (6b).
- La columna de destilación (4) puede comprender uno o más platos de separación, con tal que exista el número mínimo requerido para alcanzar la pureza de acroleína objetivo. Una persona con experiencia ordinaria en la técnica puede determinar el número mínimo y el tipo de platos de separación requeridos para alcanzar la pureza objetivo. Por ejemplo, el sistema de destilación puede comprender un plato de arrastre, un plato de rectificación, y un plato de destilación de las impurezas de punto de ebullición bajo.
- La columna de destilación (4) puede comprender también uno o más dispositivos internos de transferencia de masa diseñados para proporcionar el número requerido de pisos teóricos a fin de alcanzar una pureza de acroleína objetivo. Una persona con experiencia ordinaria en la técnica puede determinar el número requerido de pisos teóricos para una pureza objetivo dada. Dispositivos internos adecuados de transferencia de masa incluyen, pero sin carácter limitante, bandejas perforadas discretas (v.g., bandejas de tamiz, bandejas de válvulas, bandejas de campanas de borboteo, bandejas de flujo en contracorriente, etc.), y rellenos (v.g., anillos, sillas de montar, “tellerettes”, rellenos estructurados, etc.). Los dispositivos de transferencia de masa preferidos son bandejas perforadas con aberturas fijas, tales como bandejas de tamiz, bandejas Dual-Flow y Ripple® y rellenos estructurados ondulados, tales como el relleno Flexipac® fabricado por Koch-Glitsch, Wichita, Kansas, y los rellenos Sulzer fabricados por Sulzer Chemtech, EE.UU., Inc., Deer Park TX 77536.
- En una realización de la invención, los dispositivos internos de transferencia de masa pueden comprender bandejas de fraccionamiento con orificios perforados sin partes móviles, siendo dichos orificios de al menos ½” (12,7 mm) de diámetro, a fin de tolerar el ensuciamiento. Ejemplos de bandejas adecuadas incluyen, pero sin carácter limitante, bandejas de tamiz con bajantes; bandejas de válvulas fijas orientadas con bajantes; bandejas Dual-Flow sin bajantes; y bandejas Ripple® sin bajantes.
- Los dispositivos internos de transferencia de masa pueden comprender también relleno estructurado ondulado, con espaciado entre las hojas del relleno de al menos ½” (12,7 mm), a fin de minimizar la altura de la columna y la caída de presión, y para tolerar el ensuciamiento.
- Preferiblemente, los dispositivos internos de transferencia de masa tienen superficies pulimentadas para minimizar la adherencia de los depósitos de ensuciamiento. En otra realización preferida de la invención, los dispositivos internos de transferencia de masa tienen superficies recubiertas con, o compuestas enteramente de, materiales polímeros fluorados. Es sabido que tales materiales polímeros fluorados son químicamente resistentes a las especies químicas existentes en el interior de la columna, y tienen propiedades no adherentes, factores que minimizan ambos la adherencia de los depósitos de ensuciamiento.
- La columna de destilación puede comprender también dispositivos internos de transferencia de masa ensamblados en cartuchos extraíbles, a fin de facilitar el reemplazamiento y restablecimiento rápido de las operaciones, por ejemplo mientras que los cartuchos retirados se limpian fuera de la línea.

Es evidente que el sistema de destilación en una sola columna arriba descrito puede comprender componentes o configuraciones adicionales consistentes con la consecución de la pureza de acroleína objetivo. Una persona con experiencia ordinaria en la técnica está familiarizada con tales componentes o configuraciones adicionales.

5 Por ejemplo, la columna de destilación puede operar con condensadores totales o parciales; es decir, con una o más tomas de destilado líquido o vapor de punto de ebullición bajo. Por ejemplo, la columna de destilación puede estar provista de uno o más condensadores parciales de vapores localizados entre la salida de la toma de extracción lateral y en el destilado de cabezas. Tales condensadores facilitarían el uso de medios de refrigeración económicos (v.g., agua de refrigeración o aire) para la mayor parte del reflujo de columna requerido, y minimizarán así la corriente de reflujo
10 de cabeza, que requiere típicamente una refrigeración costosa para el condensador de cabezas.

En una realización, la columna de destilación puede comprender un condensador parcial intermedio (interno o externo) entre la extracción lateral y el sitio de destilación de las impurezas de punto de ebullición bajo. Opcionalmente, la columna tiene un menor diámetro por encima del condensador parcial intermedio, consistente con una buena
15 práctica de diseño, a fin de evitar la inundación de las secciones de la columna.

En una realización, el condensador parcial intermedio se encuentra dentro de la columna, y puede comprender un cambiador de calor tubular que está enfriado por un medio de enfriamiento no refrigerado. En esta disposición, una porción del vapor que asciende a través del condensador parcial interno intermedio se condensa y refluje al plato
20 situado bajo el condensador, mientras que el vapor restante asciende al plato situado por encima del condensador. Simultáneamente, el líquido que desciende procedente del plato superior al condensador, que contiene opcionalmente inhibidores de polimerización, entra en la cabeza de los tubos del condensador y se une con el líquido condensante para inhibir la formación de polímeros de ensuciamiento dentro de los tubos del condensador. El condensador parcial interno intermedio está localizado preferiblemente en un plato tan próximo como sea prácticamente posible al sitio de
25 destilación de las impurezas de punto de ebullición bajo, con tal que la temperatura del vapor del plato se mantenga por encima de la temperatura de entrada del medio de enfriamiento no refrigerado (v.g., agua de refrigeración o aire).

Un sistema preferido de destilación de una sola columna que comprende un condensador parcial interno intermedio, designado respectivamente (11), se muestra en Fig. 2, donde números iguales designan estructuras en común con
30 Fig. 1. La solución acuosa diluida bruta que contiene acroleína e impurezas de punto de ebullición bajo se introduce en la columna de destilación (4) procedente de la fuente (2) por la entrada de alimentación de producto bruto (3). La solución bruta de acroleína es calentada hasta ebullición por el elemento calefactor (5), y por el borboteo de vapor vivo opcional (12). La solución acuosa bruta parcialmente vaporizada asciende a lo largo de la columna de destilación para su separación. La acroleína se recupera por la salida de la toma de extracción lateral (7). El vapor que contiene las
35 impurezas de punto de ebullición bajo asciende más allá de la salida de la toma de extracción lateral (7) y se desplaza a lo largo del condensador parcial interno intermedio (13), que está localizado uno o más platos por debajo del punto de destilación de las impurezas de punto de ebullición bajo (6). El condensador parcial intermedio (13) está localizado preferiblemente en un plato suficientemente bajo de tal modo que el vapor que entra en el condensador se encuentra a una temperatura más alta que el medio de enfriamiento para el condensador parcial intermedio (13). Las impurezas
40 de punto de ebullición bajo se condensan parcial o totalmente en el condensador (8), que es enfriado por medios de enfriamiento refrigerados, y una porción de las impurezas de punto de ebullición bajo se hacen volver a la columna como reflujo (9). Las impurezas de punto de ebullición bajo restantes salen de la columna como corriente líquida (6a) o corriente de destilado vapor (6b).

El medio de enfriamiento no refrigerado se hace circular a través del condensador parcial interno intermedio (13) por la entrada (13a) y la salida (13b). Una porción del vapor se condensa en el condensador parcial interno intermedio (13) y refluje al plato situado por debajo del condensador, mientras que el vapor restante asciende al plato situado por encima del condensador. El diámetro de la columna de destilación (4) por encima del condensador parcial interno intermedio (13) es menor que el del resto de la columna. Como anteriormente, el agua y los productos de punto de
50 ebullición alto se retiran por la salida (10) de toma del fondo de la columna.

Los inhibidores de polimerización se añaden a la columna de destilación en los puntos de alimentación (14a) y (14b). Los inhibidores añadidos por el punto de alimentación (14a), que está situado por encima de la entrada de alimentación de producto bruto (3) pero por debajo de la salida de la toma de extracción lateral (7), pueden incluir
55 inhibidores no compatibles con el uso final propuesto del producto purificado. Sin embargo, los inhibidores añadidos a través del punto de alimentación (14b), que entra por el extremo superior del condensador (8) en el sitio de destilación de las impurezas de punto de ebullición bajo (6), tienen que ser compatibles con el uso final propuesto para el producto. Esto es debido a que los inhibidores añadidos por el punto de alimentación (14b) se unen con el líquido condensante que retorna a la columna por encima de la salida de la toma de extracción lateral (7), y se distribuyen entre el producto purificado y el líquido que desciende a lo largo de la columna por debajo del punto de extracción lateral.
60

En otra realización, la columna de destilación comprende un condensador parcial intermedio externo, localizado en un plato intermedio entre la salida de la toma de extracción lateral y el sitio de destilación de las impurezas de punto de ebullición bajo. Durante la operación, una porción del vapor en la columna de destilación se retira en el condensador
65 parcial externo intermedio, se condensa por medio de un cambiador de calor enfriado con un medio de enfriamiento no refrigerado, y retorna como corriente de reflujo lateral al plato situado inmediatamente por debajo de la salida de la toma de extracción lateral. La solución de inhibidor de polimerización líquido puede pulverizarse en la entrada de vapores del condensador, a fin de minimizar el ensuciamiento de las superficies del condensador. Se prefiere que el

vapor se aspire al condensador parcial externo intermedio en un plato tan próximo como sea prácticamente posible al sitio de destilación de las impurezas de punto de ebullición bajo, con tal que la temperatura del vapor del plato se mantenga por encima de la temperatura de entrada del medio de enfriamiento no refrigerado (v.g., agua de refrigeración o aire).

5

En una realización, el condensador parcial intermedio externo puede montarse al nivel del suelo con un acumulador estándar (a saber, un depósito de reflujo) y línea de retorno de reflujo. Esta disposición se representa en Fig. 3, donde números iguales designan estructuras en común con las Figs. 1 y 2.

10 Haciendo referencia a la Fig. 3, se muestra un sistema de destilación de una sola columna que comprende un condensador parcial intermedio externo con un depósito de reflujo, designado respectivamente (15). Como anteriormente, la solución acuosa diluida bruta que contiene acroleína e impurezas de punto de ebullición bajo se introduce en la columna de destilación (4) desde la fuente (2) por la vía de la entrada de alimentación de producto bruto (3). La solución bruta de acroleína se calienta a ebullición por el elemento calefactor (5), y por el borboteo de vapor vivo 15 opcional (12). La solución acuosa bruta parcialmente vaporizada asciende a lo largo de la columna de destilación para su separación. La acroleína se recupera por la salida de la toma de extracción lateral 7. Sin embargo, una porción del vapor que asciende más allá de la salida de la toma de extracción lateral (7) es aspirada al condensador intermedio externo (16) por la aspiración (17), que sale de la columna en el punto de extracción (17a). El vapor se condensa y cae al depósito de reflujo intermedio (18), desde donde se hace volver el mismo a la columna de destilación (4) por encima 20 de la salida de la toma de extracción lateral (7) por el retorno (19), que entra en la columna en el punto de retorno (19a) localizado cerca del plato de líquido inmediatamente por debajo del punto de aspiración (17a). El condensador intermedio externo (16) es enfriado con un medio no refrigerado por la entrada (16b) y la salida (16a).

El punto de aspiración (17a) está localizado uno o más platos por debajo del sitio de destilación de las impurezas de punto de ebullición bajo (6). El punto de extracción (17a) está localizado preferiblemente en un plato suficientemente 25 bajo a fin de que el vapor se encuentre a una temperatura más alta que el medio de enfriamiento para el condensador intermedio (16). Como anteriormente, las impurezas de punto de ebullición bajo se condensan parcial o totalmente en el condensador (8), que está enfriado por un medio de enfriamiento refrigerado, y una porción de las impurezas de punto de ebullición bajo se hacen volver a la columna como reflujo (9). Las impurezas de punto de ebullición bajo restantes 30 salen de la columna como líquido (6a) o corriente de vapor destilado (6b). El diámetro de la columna de destilación (4) por encima del punto de extracción (17a) es menor que el del resto de la columna. Como anteriormente, el agua y las impurezas de punto de ebullición alto se retiran por la salida (10) de la toma de extracción del fondo de la columna.

También como anteriormente, los inhibidores de polimerización se añaden a la columna de destilación en puntos 35 de alimentación (14a) (cualesquiera inhibidores) y (14b) (únicamente los inhibidores compatibles con el producto). Adicionalmente, pueden añadirse inhibidores de polimerización a la cabeza del condensador intermedio externo (16) por el punto de alimentación (20). Debido a que los inhibidores añadidos por el punto de alimentación (20) se devolverán a la columna de destilación por encima de dicha salida de la toma de extracción lateral (7), los mismos tienen 40 que ser compatibles con el uso final propuesto del producto purificado.

Una configuración alternativa para la realización de la Fig. 3 se representa en Fig. 4, donde números iguales designan estructuras en común con las Figs. 1, 2 y 3.

Haciendo referencia a la Fig. 4, se muestra un sistema de destilación de una sola columna que comprende un 45 condensador parcial externo intermedio que carece de depósito de reflujo, designado respectivamente (21). El sistema es esencialmente el mismo que el representado en Fig. 3, excepto que el condensador parcial externo intermedio (16) está montado a una altura superior al punto de retorno del reflujo (19a), y la extracción (17) se ha elevado por encima de la cabeza del condensador parcial intermedio (16). No existe ningún depósito de reflujo unido al condensador, y existe un pie de cierre líquido en la salida (22) para retorno del reflujo (19).

50

La configuración que se muestra en Fig. 4 evita la necesidad de líneas de retorno de vapor y reflujo largas, un acumulador, o una bomba de reflujo. Esta configuración presenta varias ventajas. Se consiguen ahorros de costes de capital y operación por la eliminación de la tubería adicional de vapor y reflujo, el acumulador y la bomba. Se obtienen 55 ventajas de seguridad por eliminación del acumulador, al mismo tiempo que se reduce el inventario de compuestos peligrosos en el sistema. Asimismo, se elimina un punto potencial de fugas por la eliminación de la bomba de reflujo. Por ello, se prefiere la configuración de la Fig. 4.

En una realización adicional, el presente método se realiza utilizando un sistema de una sola columna de destilación designado respectivamente (23), como se muestra en Fig. 5. Una solución acuosa de acroleína diluida bruta que 60 contiene impurezas de punto de ebullición bajo es bombeada por la bomba (25) a través del elemento de precalentamiento (26) y transportada a la columna de destilación (27) por la alimentación de solución (24). Preferiblemente, la solución bruta de acroleína se precalienta a aproximadamente 75-88°C. La solución bruta se introduce luego en la columna de destilación por la entrada de alimentación del producto bruto (29).

Desde el extremo inferior al extremo superior, la columna de destilación (27) comprende, por este orden, la sección de arrastre de materias volátiles (27a), la sección de rectificación (27b), y el sitio de destilación de las impurezas de punto de ebullición bajo (27c). La entrada de alimentación de producto bruto (29) está localizada directamente por encima de la sección de arrastre (27a).

65

ES 2 278 887 T3

Una vez en la columna de destilación, la solución bruta de acroleína cae a lo largo de la sección de arrastre (27a) y se calienta a ebullición por el recalentador calentado eléctricamente (28), que está unido al extremo inferior de la columna de destilación (27). La ebullición de la solución de acroleína bruta hace que la solución se vaporice parcialmente. El vapor asciende a lo largo de la columna de destilación, pasando primeramente por la sección de arrastre (27a) en la cual se separan del agua la acroleína y las impurezas de punto de ebullición bajo.

A continuación, la acroleína y las impurezas de punto de ebullición bajo pasan por la sección de rectificación (27b), donde se separa el agua asociada con la acroleína. La acroleína purificada se retira luego de la columna de destilación por la salida de la toma de extracción lateral de líquido (30), que está localizada entre la sección de rectificación (27b) y el sitio de destilación de las impurezas de punto de ebullición bajo (27c). La acroleína purificada se recoge en el recipiente (31).

Las impurezas de punto de ebullición bajo continúan ascendiendo más allá del sitio de destilación de las impurezas de punto de ebullición bajo (27c), donde aquéllas se condensan en el condensador (32), que es preferiblemente un condensador de “dedo frío” (v.g., de cabeza cerrada) enfriado con solución anticongelante refrigerada que se hace circular por la entrada (32b) y la salida (32a). Las impurezas de punto de ebullición bajo se retiran de la columna de destilación por la salida (33) conectada al barrido de nitrógeno (34), que está localizado entre el sitio de destilación de las impurezas de punto de ebullición bajo (27c) y el condensador (32). La función del barrido de nitrógeno es arrastrar/evaporar el destilado de ligeros. El destilado de ligeros arrastrado es transportado a la columna de extinción con agua (35), que absorbe el destilado de ligeros arrastrado por el nitrógeno a fin de evitar la descarga de estos componentes tóxicos a la atmósfera.

Los inhibidores de polimerización que son aceptables para uso con el producto (v.g., hidroquinona disuelta en la acroleína) pueden añadirse a través de la alimentación (36) al punto de alimentación (36a), que está localizado por encima del sitio de destilación de las impurezas de punto de ebullición bajo (27c).

La totalidad de las cabezas condensadas se hacen volver al extremo superior de la columna como reflujo. Los fondos de la columna (38) reciben agua procedente del fondo de la sección de arrastre (27a) a través del elemento de refrigeración (39). Esta agua está sustancialmente empobrecida en acroleína, pero contiene impurezas de punto de ebullición elevado.

El sistema de destilación de una sola columna (23) puede comprender adicionalmente equipo auxiliar para recibir el destilado, el producto de extracción lateral, y la retirada por el fondo a fin de evitar la exposición del personal a materiales tóxicos.

Además de la localización de la salida de la toma de extracción lateral que se ha expuesto anteriormente, debe entenderse que la configuración y dimensiones del sistema de destilación de una sola columna no son críticas con tal que se obtenga la pureza deseada de acroleína o aldehído propiónico. Así pues, el tamaño de la columna, el diámetro, el número y la clase de los platos y el número de pisos teóricos por plato pueden variar dependiendo de la pureza deseada del producto y la escala de la purificación a emprender.

Por ejemplo, la columna de destilación puede comprender una sección de arrastre que tiene entre 3 y 8 pisos teóricos entre la alimentación y el sitio de destilación de las impurezas de punto de ebullición alto; una sección de rectificación que tiene entre 4 y 10 pisos teóricos entre la alimentación y los puntos de extracción lateral de producto; y una sección de eliminación de las impurezas de punto de ebullición bajo que tiene entre 6 y 15 pisos teóricos entre la salida lateral y el sitio de destilación de las impurezas de punto de ebullición bajo.

Pueden realizarse destilaciones en menor escala con una columna de destilación de aproximadamente 20-40 mm; por ejemplo destilación con una sección de arrastre de 38 mm de diámetro con dos rellenos Sulzer EX más dos bandejas con bajantes (aprox. 7 pisos teóricos); una sección de rectificación de 22 mm de diámetro con dos rellenos Sulzer EX (aprox. 6 pisos teóricos); y un sitio de destilación de impurezas de punto de ebullición bajo de 22 mm de diámetro con 5 rellenos Sulzer EX (aprox. 14 pisos teóricos).

Para usos en gran escala (v.g., industriales), el diámetro de la columna de destilación es con preferencia al menos aproximadamente 0,91 metros (3 pies) de diámetro.

La invención se ilustrará a continuación con los ejemplos siguientes.

Ejemplos 1-4

Destilaciones a escala de laboratorio

Los Ejemplos 1-4 se realizaron con el sistema de destilación de una sola columna descrito en Fig. 2, que tenía una sección de arrastre de 38 mm de diámetro constituida por dos secciones de relleno estructurado Sulzer (equivalente a ~6 pisos teóricos) por encima de dos bandejas de tamiz (con bajantes), una sección de rectificación intermedia de 20 mm de diámetro constituida por 6 secciones de relleno estructurado Sulzer de 20 mm de relleno estructurado Sulzer (equivalente a ~ 18 pisos teóricos), y una sección superior de eliminación de ligeros de 20 mm de diámetro constituida por 6 secciones de relleno estructurado Sulzer de 20 mm de relleno estructurado Sulzer (equivalente a ~ 18 pisos

ES 2 278 887 T3

teóricos), por encima de la salida de la toma de extracción lateral. La columna de extinción con agua tenía un diámetro de 38 mm.

- 5 El aparato estaba provisto también de equipo auxiliar para recibir el destilado, el producto de extracción lateral, y las tomas de fondo, puntos de toma de muestras, y post-tratamiento para manipular los materiales de una manera que evitase la exposición del personal a materiales tóxicos.

La solución de inhibidor de polimerización utilizada era hidroquinona (100 ppm) disuelta en acroleína.

- 10 Las condiciones de destilación y el análisis de la toma de extracción lateral del producto acroleína, la extracción por el fondo, y el agua de la columna de extinción se dan en la Tabla 1. Estos resultados muestran que la acroleína se recuperaba y purificaba a partir de una alimentación acuosa que contenía menos de 3% en peso de acroleína, y contenía aproximadamente 1,8% en peso de acetaldehído (sobre una base anhidra), para obtener un producto de acroleína purificado recogido como una toma de extracción lateral de la columna. La toma de extracción lateral contenía más de 15 95% en peso de acroleína, y contenía menos de 0,6% en peso de acetaldehído.

- Basándose en el balance de materias, la mayor parte del acetaldehído se retiraba como el destilado de ligeros. Basándose en el análisis del agua de extinción, las impurezas de punto de ebullición bajo se concentraban en acetaldehído (> 65%) con relación a la acroleína. Esto demuestra el resultado sorprendente del modo en que la extracción lateral 20 permite obtener una relación mínima de la impureza ligera (acetaldehído) con relación al componente fundamental (acroleína) comparada con la alimentación de entrada, el destilado de ligeros, o las colas.

25

(Tabla pasa a página siguiente)

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 278 887 T3

TABLA 1

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
Temperatura del destilado (grados C)	28	28	35	46 (destilado vapor)
Relación de reflujo	150/1	150/1	100/1	Reflujo total del líquido; destilado vapor
Temperatura de la extracción lateral de producto (grados C)	55	55	55	51
División reflujo/toma de extracción lateral (relación)	15/1	15/1	15/1	
Temperatura de alimentación (grados C)	82°C	79°C	80°C	86°C
Temperatura del recalentador (grados C)	99,5°C	99,4°C	99,2°C	99,6°C
Temperatura del refrigerante del condensador (grados C)	-5,0°C	-5,0°C	-5,0°C	13°C
Tiempo de residencia en el recalentador	1 h	1 h	1 h	1 h
Alimentación de Acroleína Acuosa				
- Flujo de alimentación (galones/h) (1 gal = 3,78 l)	781,4	965,8	934,4	801,0
- Acroleína, % p	2,9085	2,9258	2,9030	2,6912
- Acetaldehído, % p	0,0523	0,0529	0,0519	0,0585
- Inhibidor de hidroquinona	100 ppm	100 ppm	100 ppm	100 ppm
Relación acetaldehído/acroleína	0,0180	0,0181	0,0179	0,0217
Inhibidor de Cabezas (Solución de Hidroquinona en Acroleína)				
- Flujo de alimentación (gal/h)	2,00	2,00	2,00	3,95
- Hidroquinona, % p	2,5	2,5	2,5	2,0
Toma de Extracción Lateral del Producto Acroleína				
- Flujo de toma de extracción lateral (gal/h)	21,6	26,6	24,4	20,3
- Agua, % p	4,0116	4,0323	2,8883	2,7400
- Acetaldehído, % p	0,2126	0,5358	0,3968	0,0213
- Acroleína, % p (calculado)	95,78	95,43	96,71	97,00
- Relación acetaldehído/acroleína	0,0022	0,0056	0,0041	0,0002
Toma de Fondo				
Flujo de toma de fondo	784,4	940	923,7	774,8

(gal/h)				
Acroleína, % p	0,0073	0,0522	0,0206	0,0026
Acetaldehído, % p	0,0020	0,0018	0,0008	0,0000
Relación acetaldehído/acroleína	0,2740	0,0345	0,0388	0,0000
Líquidos Absorbidos en el Agua de la Columna de Extinción				
Relación acetaldehído/acroleína en el agua de extinción	0,18	0,35	0,53	2,13
Relación acetaldehído/acroleína	5,55	2,84	1,88	0,47

Ejemplos 5-7

Diseño de Proceso Industrial Basado en Simulaciones

En los ejemplos que siguen, se desarrollaron simulaciones de proceso (modelo de ordenador) del proceso de purificación de acroleína para uso en el simulador de procesos Aspen Plus (versión 10). La simulación utilizó el modelo del coeficiente de actividad de líquidos de dos líquidos no aleatorios (NRTL) para calcular los equilibrios vapor-líquido (VLE) para las simulaciones; los parámetros NRTL se ajustaron a datos publicados y patentados VLE de mezclas. Las simulaciones se utilizaron para calcular los parámetros de diseño y de operación para columnas de destilación destinadas a recuperar y purificar acroleína.

Las composiciones de alimentación de acroleína acuosa bruta dadas en la Tabla 2 se utilizaron en todos los ejemplos subsiguientes.

TABLA 2

Composición de la Alimentación (% p)	
- Acroleína	2,883
- Agua	96,476
- Formaldehído	0,050
- Acetaldehído	0,052
- Aldehído propiónico	0,002
- Alcohol alílico	0,453
- Ácido acrílico	0,008
- Acetona	0,005
- Otros	0,0707

Ejemplo 5

Vacío Parcial para Mejorar la Pureza del Producto Acroleína

El Ejemplo 5a en la Tabla 3 siguiente muestra los resultados de simulación para la columna de extracción lateral que operaba a la presión atmosférica; es decir, con el condensador a 760 mm Hg (absolutos). El Ejemplo 5b en la Tabla 3 muestra los resultados de simulación para la misma columna, manteniendo la misma relación destilado/alimentación,

ES 2 278 887 T3

relación de reflujo, y especificaciones de acetaldehído en el producto de extracción lateral acroleína, excepto que la columna opera a vacío parcial (condensador que operaba a 490 mm Hg (absolutos)) con las temperaturas de plato más bajas concomitantes.

- 5 Como puede verse por los resultados de la simulación, la operación de la purificación de acroleína a vacío da como resultado mayores purezas y recuperaciones de la acroleína en comparación con la operación a presión atmosférica o superatmosférica.

TABLA 3

	Ejemplo 5a	Ejemplo 5b
Número de Platos Teóricos		
– Condensador	1	1
– Bandeja superior	2	2
– Extracción lateral	16	16
– Alimentación	22	22
– Recalentador	30	30
Presión del Condensador Superior (mm Hg abs)	760	490
Presión en el Plato de Extracción Lateral de Producto (mm Hg abs)	921	651
Temperatura del Condensador Superior (grados C)	14,3	–1,3
Relación de Reflujo	159,15	159,15
Pureza del Producto Acroleína (% p)		
– Acroleína	96,34	96,97
– Acetaldehído	0,19	0,19
– Agua	3,19	2,58
– Otros	0,28	0,26
Recuperación de Acroleína a Partir de la Alimentación Acuosa (%)	99,40	99,77

Ejemplo 6

Condensador Lateral para Reducir el Trabajo de Refrigeración del Condensador Superior

El Ejemplo 6a en la Tabla 4 siguiente muestra los resultados de simulación para la columna de extracción lateral que operaba a vacío parcial, utilizando un condensador parcial refrigerado para proporcionar la totalidad del reflujo de la columna. El Ejemplo 6b muestra los resultados de la simulación para la misma columna utilizada en el Ejemplo 6a, manteniendo las mismas purezas y recuperaciones del producto acroleína, excepto que la columna está provista de un condensador lateral que puede utilizar medios de refrigeración convencionales (v.g., agua de refrigeración o refrigeración por aire, hasta ~40°C) a fin de proporcionar el grueso de los requerimientos de reflujo en la sección rica en acroleína (intermedia) de la columna. Esto permite que el condensador refrigerado proporcione reflujo en la sección rica en impurezas (superior) de punto de ebullición bajo, de la columna.

Como se puede ver por los resultados de la simulación, el equipamiento de la purificación de acroleína con un condensador lateral entre el condensador de cabezas y la extracción lateral del producto da como resultado relaciones de reflujo y necesidades de enfriamiento refrigerado significativamente menores (en cabeza). Dado que el enfriamiento refrigerado es intensivo en energía, esto da como resultado una operación más económica de la columna.

TABLA 4

	Ejemplo 6a	Ejemplo 6b
Número de Platos Teóricos		
– Condensador	1	1
– Bandeja superior	2	2
– Condensador lateral	Ninguno	8
– Extracción lateral	16	16
– Alimentación	22	22
– Recalentador	30	30
Presión en el Condensador de cabezas (mm Hg abs)	490	490
Temperatura del Condensador de Cabezas (grados C)	2,7	3,2
Trabajo del Condensador de Cabezas (Kcal/kg alimentación)	18,44	1,69
Trabajo del Condensador Lateral (Kcal/kg alimentación)		16,81
Temperatura del Condensador Lateral (grados C)	–	41,7
Relación de Reflujo	146,57	13,26
Pureza del Producto Acroleína (% p)		
– Acroleína	97,00	97,00
– Acetaldehído	0,19	0,19
– Agua	2,60	2,59
– Otros	0,21	0,21
Recuperación de Acroleína de la Alimentación Acuosa (%)	99,40	99,40

Ejemplo Comparativo 7

Recuperaciones de Acroleína - Extracción Lateral Frente a Destilación Convencional de Acroleína

El Ejemplo 7a en la Tabla 5 siguiente muestra los resultados de simulación para un tren convencional de purificación de acroleína de tres columnas, en el que las columnas operaban a la presión atmosférica. El Ejemplo 7b en la Tabla 5 muestra los resultados de simulación para un sistema de destilación de una sola columna que tenía a la vez una salida de la toma de extracción lateral y un condensador lateral posicionado por encima de la salida de la toma de extracción lateral del líquido y por debajo del condensador de cabezas, en el que la columna operaba a la presión atmosférica (760 mm Hg (absolutos)). El Ejemplo 7c muestra los resultados simulados para la columna del Ejemplo 7b, que operaba a vacío parcial (490 mm Hg (absolutos)). Las columnas de los Ejemplos 7b y 7c operaban en simulación para coincidir con los niveles de recuperación de acroleína e impurezas de acetaldehído en el producto acroleína del Ejemplo 7a.

Como se puede ver por los resultados simulados, el equipamiento del sistema de destilación de una sola columna con una salida de la toma de extracción lateral permite alcanzar mayores recuperaciones de acroleína y menor consumo de energía del recalentador que los sistemas de destilación convencionales de columnas múltiples. Además, la operación del presente sistema de una sola columna a un vacío parcial conduce a concentraciones menores de agua en

ES 2 278 887 T3

el producto acroleína final. Adicionalmente, las temperaturas a las cuales se somete la acroleína concentrada son inferiores, y los tiempos de residencia durante los que se expone la acroleína concentrada a altas temperaturas se reducen. Esto da como resultado menor degradación térmica de la acroleína, y su formación de ensuciamiento concomitante, en comparación con los procesos convencionales.

TABLA 5

	Ejemplo 7a				Ej. 7b	Ej. 7c
	Azeo	Ligeros	Producto	GLOBAL	Extracción lateral	Extracción lateral
Número de Platos Teóricos						
Condensador	1	1	1		1	1
– Plato Superior	2	2	2		2	2
– Condensador Lateral	Ninguno	Ninguno	Ninguno		5	8
– Extracción Lateral	Ninguno	Ninguno	Ninguno		16	16
– Alimentación	8	9	4		22	22
– Recalentador	16	24	5		30	30
Presión del Condensador de Cabezas (mm Hg abs)	760	760	760		760	490
Temperatura del Condensador de Cabezas (grados C)	40,0	20,0	52,3		14,3	3,2
Trabajo del Condensador de Cabezas (Kcal/kg de alimentación)	15,83	2,11	6,21		3,05	1,69
Trabajo del Condensador Lateral (Kcal/kg de alimen-					16,81	16,81

ES 2 278 887 T3

tación)						
Temperatura del Condensador Lateral (grados C)	–	–	–		49,95	41,7
Presión en la Extracción Lateral de Producto (mm Hg abs)	–	–	–		921	651
Relación de Re-flujo	2,69	16,26	0,58		24,44	13,26
Trabajo del Recalentador (Kcal/kg alimentación)	24,79	2,53	6,09	33,41	29,22	27,65
Pureza del Producto Acroleína (% p)						
– Acroleína	94,15	96,11	96,34	96,34	96,34	97,00
– Acetaldehído	1,71	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
– Agua	3,20	3,37	3,18	3,18	3,19	2,59
– Otros	0,94	0,32	0,29	0,29	0,28	0,21
Recuperación de Acroleína de la Alimentación Acuosa (%)	99,36	98,97	97,98	97,98	99,40	99,40

REIVINDICACIONES

1. Un método para purificación de acroleína o aldehído propiónico, que comprende los pasos de:

1) proporcionar una solución acuosa diluida que comprende acroleína o aldehído propiónico e impurezas de punto de ebullición bajo;

2) Proporcionar un sistema de destilación de una sola columna que comprende:

i. una columna de destilación que tiene un condensador de cabeza;

ii. una entrada de alimentación de producto bruto en la columna de destilación;

iii. un sitio de destilación para las impurezas de punto de ebullición bajo por encima de la entrada de la alimentación de producto bruto;

iv. una salida de toma de extracción lateral de líquido para recuperar acroleína o aldehído propiónico purificados localizada entre la entrada de alimentación de producto bruto y el sitio de destilación para las impurezas de punto de ebullición bajo; y

v. un punto de toma para la eliminación del agua y las impurezas pesadas, que incluye preferiblemente un sitio de destilación para las impurezas pesadas, por debajo de la entrada de la alimentación de producto bruto;

3) introducir la solución acuosa diluida en la columna de destilación por la entrada de alimentación de producto bruto y destilar la solución acuosa diluida; y

4) recuperar acroleína o aldehído propiónico purificados por la salida de la toma de extracción lateral de líquido.

2. El método de la reivindicación 1, en el cual el producto purificado recuperado es acroleína.

3. El método de la reivindicación 1, en el cual la columna de destilación opera a un vacío parcial.

4. El método de la reivindicación 3, en donde la columna de destilación se hace trabajar a una presión de 400 a 650 mm Hg (absolutos) (53.330 a 86.660 Pa) como se mide en el plato de salida de la toma de extracción lateral.

5. El método de la reivindicación 4, en donde el sistema de destilación de una sola columna se hace trabajar a una presión de 590 a 650 mm Hg (absolutos) (78.660 a 86.660 Pa) como se mide en el plato de salida de la toma de extracción lateral.

6. El método de la reivindicación 1, en donde la acroleína o el aldehído propiónico purificado(a) obtenido(a) tiene una pureza de al menos 95% en peso, con no más de 1% de impurezas de punto de ebullición bajo y no más de 4% de agua.

7. El método de la reivindicación 1, en donde la acroleína o el aldehído propiónico purificado(a) obtenido(a) tiene una pureza de al menos 96% en peso, con no más de 0,4% de impurezas de punto de ebullición bajo y no más de 3% de agua.

8. El método de la reivindicación 1, en donde la acroleína o el aldehído propiónico purificado(a) obtenido(a) tiene una pureza de al menos 97% en peso, con no más de 0,2% de impurezas de punto de ebullición bajo y no más de 2,6% de agua.

9. El método de la reivindicación 1, en donde la columna de destilación comprende adicionalmente uno o más condensadores de vapor parciales intermedios entre la salida de la toma de extracción lateral de líquido y el condensador de cabezas, y el uno o más condensadores de vapor parciales producen un líquido condensado que se hace volver a la columna de destilación en uno o más puntos de retorno.

10. El método de la reivindicación 9, en donde el uno o más condensadores de vapor parciales son internos a la columna de destilación.

11. El método de la reivindicación 9, en donde el uno o más condensadores de vapor parciales son externos a la columna de destilación.

12. El método de la reivindicación 11, en donde el uno o más condensadores de vapor parciales externos están elevados por encima del uno o más puntos de retorno para el líquido condensado.

ES 2 278 887 T3

13. El método de la reivindicación 11, en donde el líquido condensado producido por el uno o más condensadores de vapor parciales externos se descarga a un depósito de reflujo antes de ser devuelto a la columna de destilación.

5 14. El método de la reivindicación 1, en donde la columna de destilación comprende adicionalmente uno o más platos de separación.

15. El método de la reivindicación 14, en donde los platos de separación incluyen un plato de arrastre de materias volátiles y un plato de rectificación.

10 16. El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente el paso de añadir al menos un inhibidor de polimerización al sistema de destilación de una sola columna después de introducir la solución acuosa diluida en la columna de destilación.

15 17. El método de la reivindicación 16, en donde se añade al menos un inhibidor de polimerización a la columna de destilación en un punto situado entre la salida de la toma de extracción lateral y la entrada de alimentación de producto bruto.

20 18. El método de la reivindicación 16, en donde el al menos un inhibidor de polimerización comprende hidroquinona o un derivado de hidroquinona.

19. El método de la reivindicación 18, en donde el al menos un inhibidor de polimerización comprende el éter metílico de hidroquinona.

25 20. El método de la reivindicación 16, en donde el al menos un inhibidor de polimerización comprende fenotiazina o un derivado de fenotiazina.

21. El método de la reivindicación 16, en donde el al menos un inhibidor de polimerización comprende una mezcla de inhibidores de polimerización.

30 22. El método de la reivindicación 21, en donde la mezcla de inhibidores de polimerización incluye un compuesto seleccionado del grupo constituido por hidroquinona, derivados de hidroquinona, fenotiazina o derivados de fenotiazina.

35

40

45

50

55

60

65

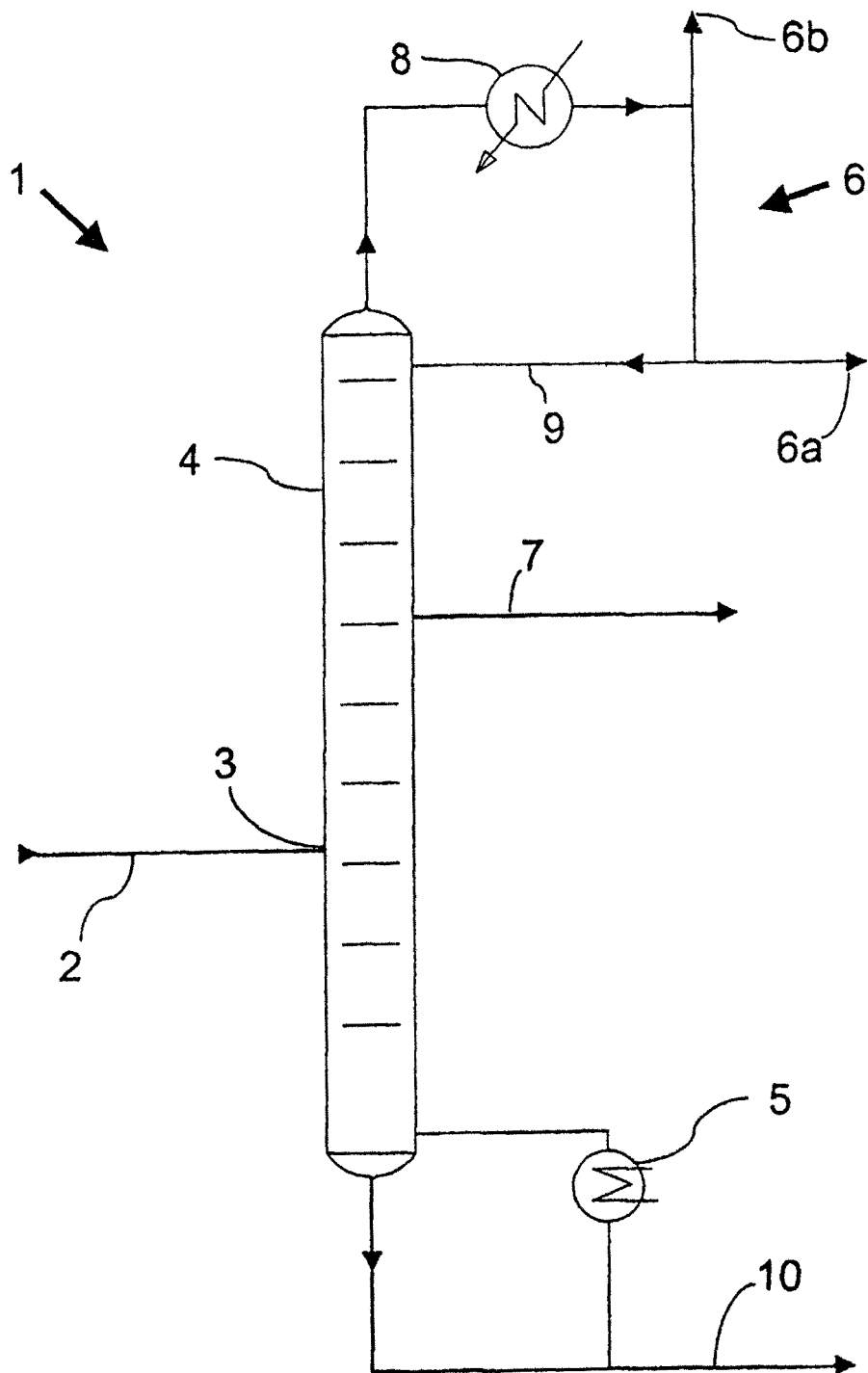


Fig 1

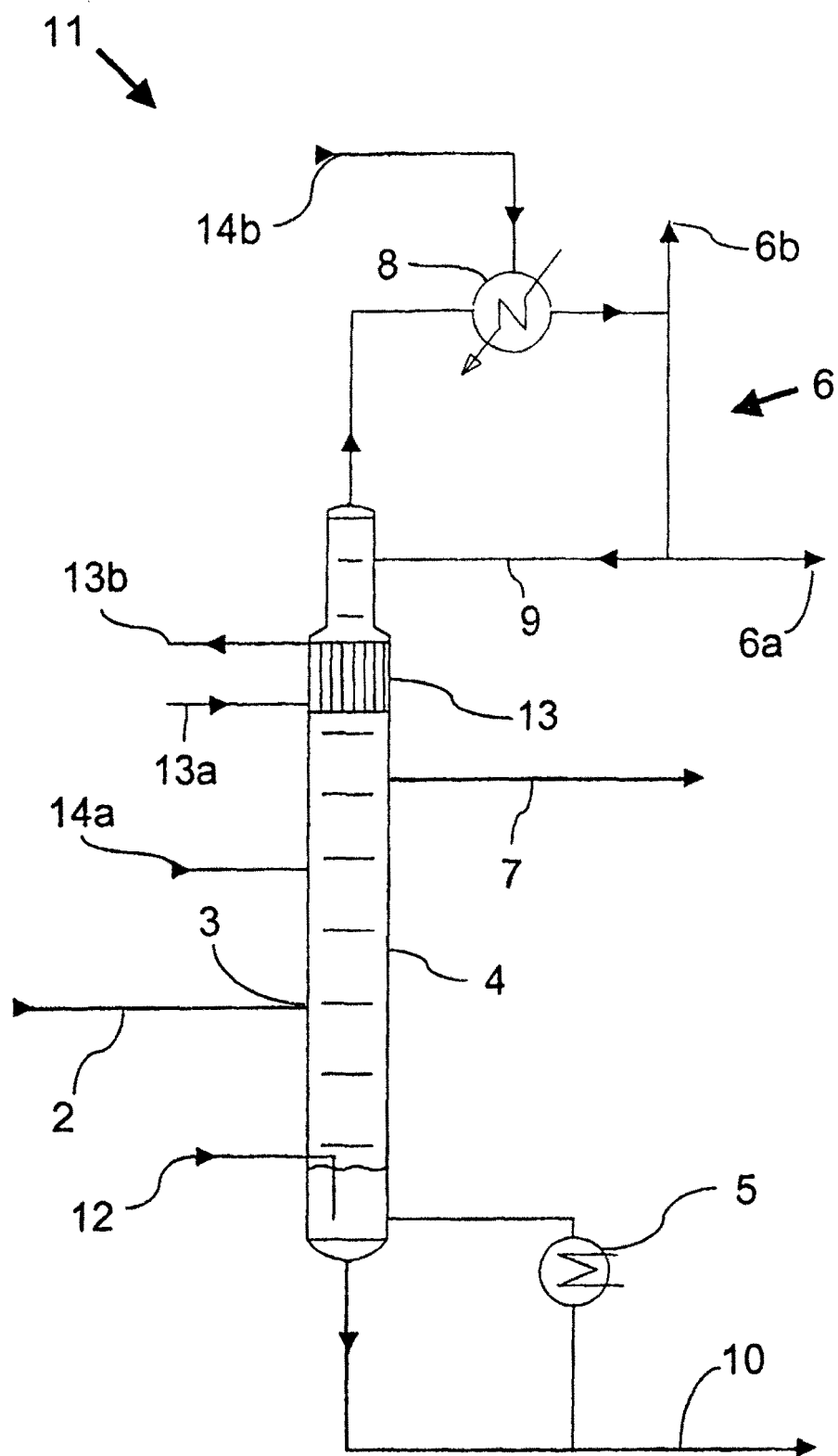


Fig 2

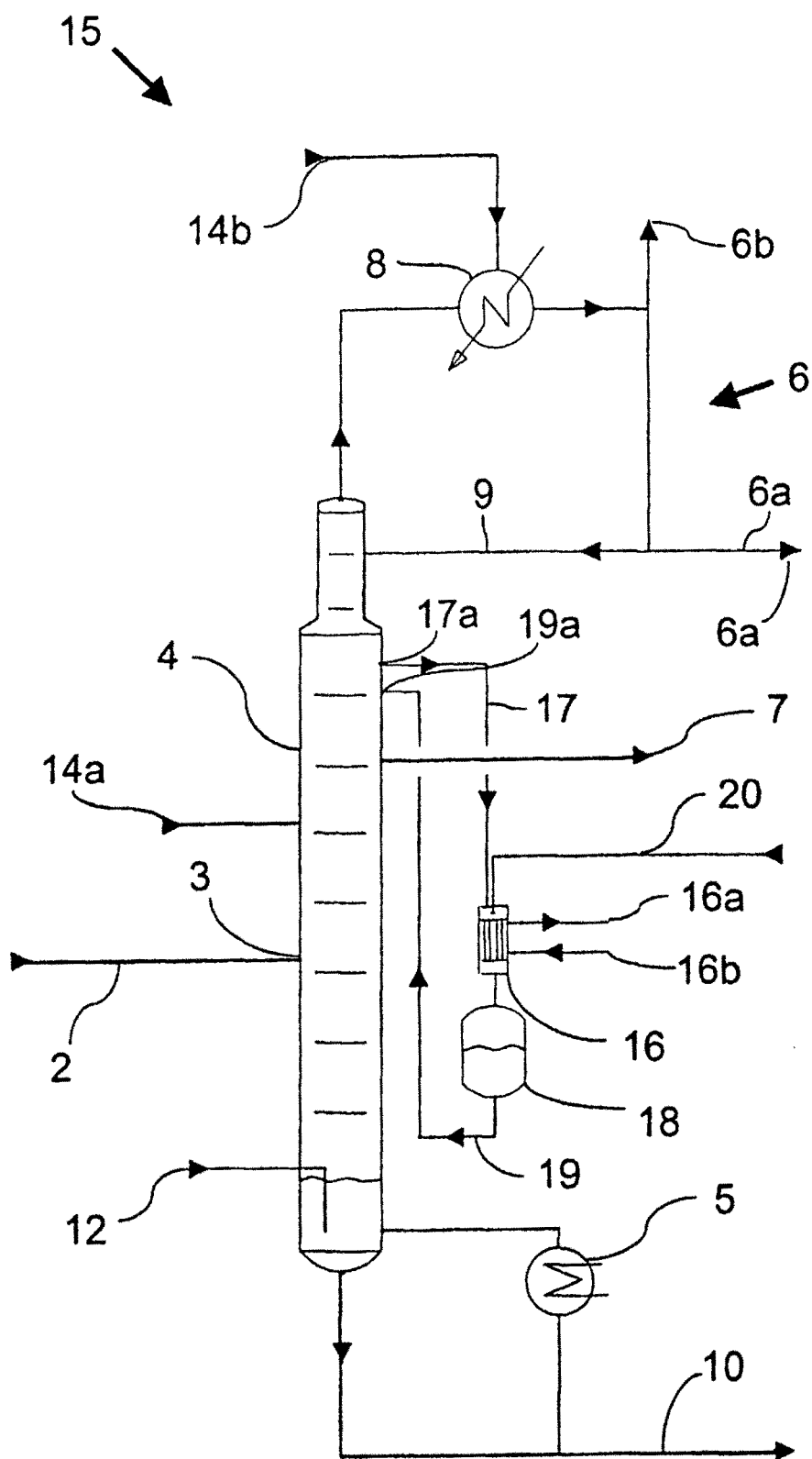


Fig 3

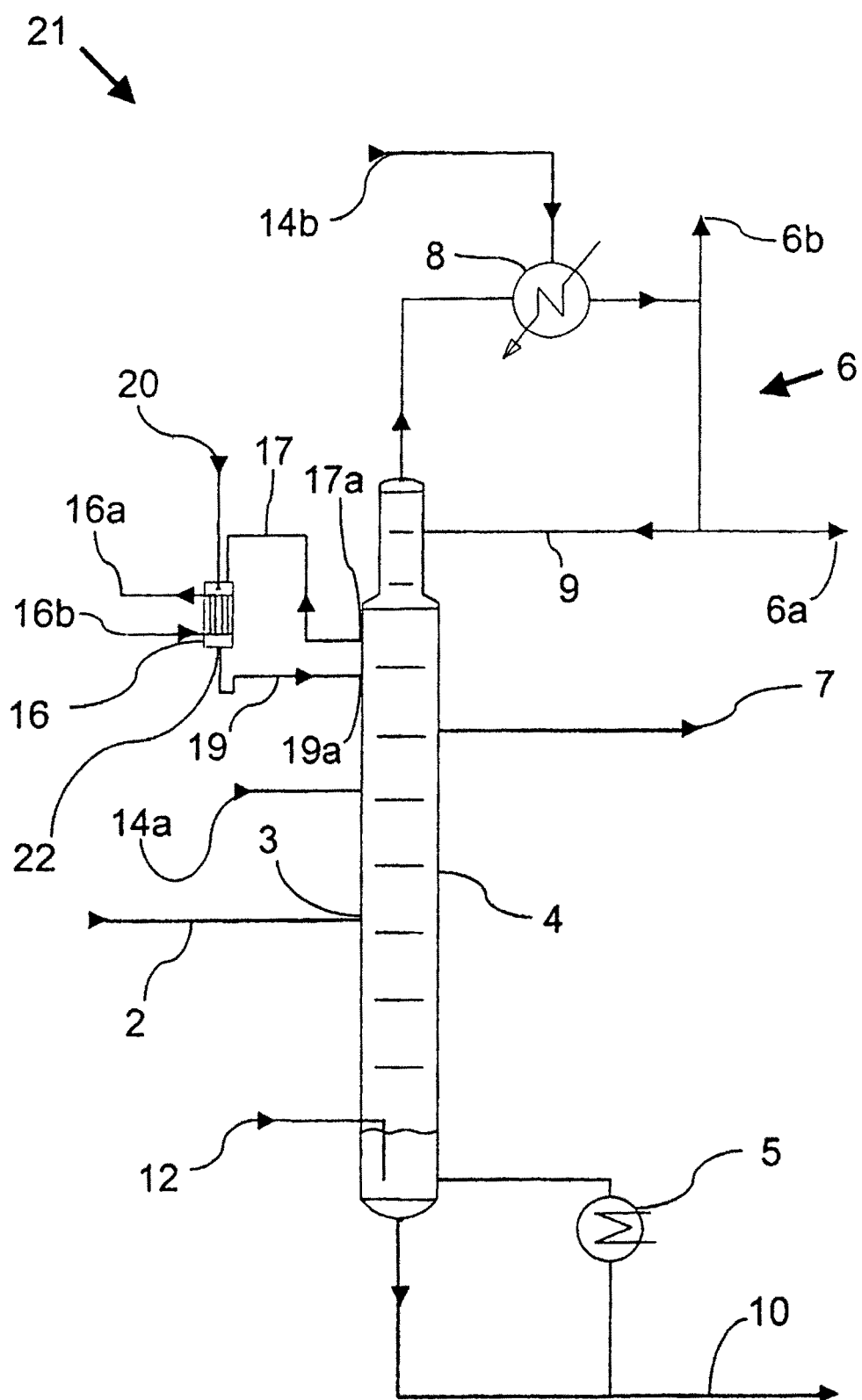


Fig 4

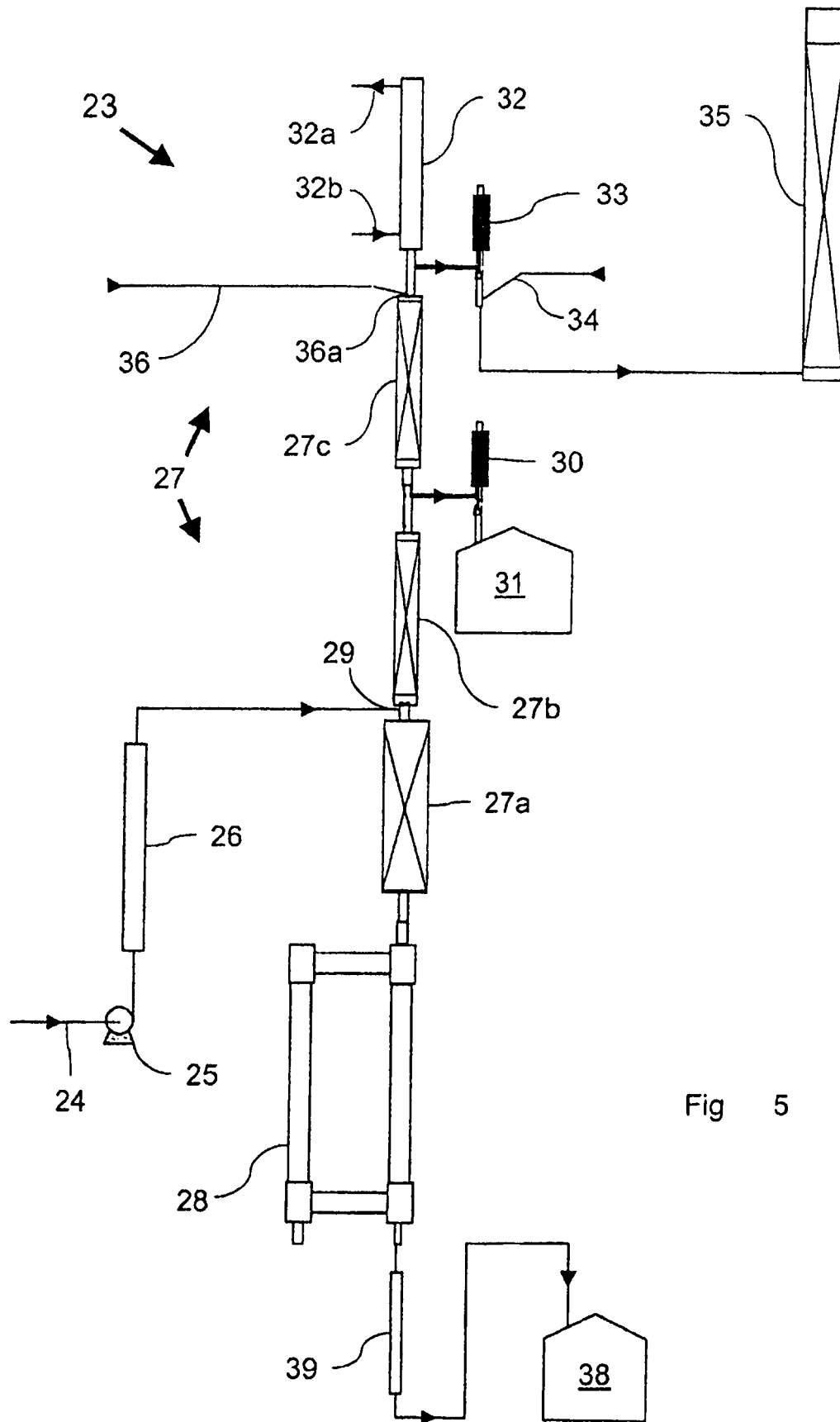


Fig 5