



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 305 475**

51 Int. Cl.:

**C07C 45/78** (2006.01)

**C07C 45/80** (2006.01)

**C07C 45/82** (2006.01)

**C07C 47/22** (2006.01)

**C07C 319/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03739531 .6**

86 Fecha de presentación : **12.02.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1474374**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **10.11.2004**

54 Título: **Procedimiento de purificación de la acroleína.**

30 Prioridad: **12.02.2002 FR 02 01686**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.11.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.11.2008**

73 Titular/es: **Adisseo Ireland Ltd.**  
**IFSC, 25-28, North Wall Quay**  
**Dublin 1, IE**

72 Inventor/es: **Gros, Georges;**  
**Garrait, Michel y**  
**Rey, Patrick**

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 305 475 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 de purificación de la acroleína.

5 El campo de la presente invención es el de la fabricación de la acroleína como producto intermedio o producto final. Se refiere en particular a la purificación de la acroleína de una fase acuosa de acroleína. La invención se refiere asimismo al campo de la fabricación del AMTP, es decir, el aldehído 3-(metiltio)propiónico.

10 La acroleína es una materia prima cuyo uso principal a escala industrial es la síntesis del AMTP por reacción de la acroleína con el metilmercaptano.

15 Los procedimientos que usan la fabricación de la acroleína son bien conocidos. Estos procedimientos comprenden en general una etapa de reacción de oxidación del propileno y/o del propano. De este modo, se puede obtener un producto en bruto gaseoso a base de acroleína. Este producto en bruto se presenta por lo general en forma de una mezcla gaseosa que comprende, en primer lugar, acroleína en una proporción por lo general superior al 10% en peso, y en segundo lugar, unos gases inertes o no condensables (también denominados "off-gas"), tales como nitrógeno, oxígeno, monóxido y dióxido de carbono, propileno, propano, y en tercer lugar agua, y en cuarto lugar unos subproductos de reacción, tales como unos ácidos, unos aldehídos, unos alcoholes y otros compuestos. Por lo tanto, son necesarios unos tratamientos posteriores para eliminar ciertos compuestos del producto en bruto y para poder aislar la acroleína purificada.

20 El producto en bruto a base de acroleína sufre por lo general un primer tratamiento que permite eliminar unos ácidos, tales como el ácido acrílico y el ácido acético. Un segundo tratamiento permite absorber a continuación la acroleína en agua, con la ayuda de una columna de absorción, en el fondo de la cual se recoge una disolución acuosa de acroleína. Después, esta disolución sufre una etapa de purificación para aislar acroleína purificada en forma gaseosa, con la ayuda de una o varias columnas de destilación.

25 Frecuentemente, la purificación de la acroleína requiere el uso de dos columnas de destilación. La primera columna opcional permite desoxigenar la disolución y elimina las impurezas ligeras. En cuanto a la segunda columna, ésta se elige a fin de obtener en la parte superior de dicha columna, y en particular a la salida del condensador, acroleína líquida en una concentración azeotrópica con agua.

30 Ya sea con una o con varias columnas de destilación, el ensuciamiento de estas columnas constituye un problema que surge a menudo durante la purificación de la acroleína. Este ensuciamiento se caracteriza con frecuencia por el depósito de una fase sólida que resulta de la polimerización de los restos de ácido acrílico, incluso de acroleína. En el caso particular de los procedimientos de purificación que usan dos columnas, estos ensuciamientos surgen por lo general a nivel de la segunda columna que es, por otra parte, usada a menudo en unas condiciones azeotrópicas.

35 Estos depósitos provocan una disminución progresiva de la eficacia de la destilación y conducen a un taponamiento parcial, incluso completo, de la columna de destilación. Este problema obliga por lo tanto a interrumpir con frecuencia las instalaciones de producción de acroleína, con el fin de efectuar unos trabajos de mantenimiento que resultan necesarios para eliminar los depósitos en la columna o en las columnas de destilación. Estos paros generan así unos costes importantes y por consiguiente una pérdida de la capacidad de las plantas de producción.

40 La presente invención prevé por lo tanto un procedimiento para purificar acroleína, minimizando los ensuciamientos de la columna de destilación usada, y eso de modo simple, poco costoso y más seguro.

45 Por lo tanto, se ha encontrado que realizando una destilación de una disolución acuosa de acroleína en unas condiciones operativas particulares, es posible paliar los inconvenientes relacionados con el ensuciamiento.

50 La presente invención tiene por lo tanto por objeto un procedimiento continuo de purificación de acroleína, en el que:

- 55
- se introduce una disolución acuosa de acroleína en una columna de destilación equipada en su base con por lo menos un hervidor y en su parte superior con por lo menos un condensador,
  - se trasiega en la base de la columna de destilación una mezcla líquida que comprende agua,

60

  - se trasiega de la parte superior de la columna de destilación una mezcla gaseosa que comprende acroleína,
  - la mezcla gaseosa trasegada en la parte superior de la columna de destilación se enfría, en el condensador, a una temperatura que permite obtener, por una parte, un condensado acuoso y, por otra parte, una mezcla gaseosa rica en acroleína, y

65

  - se trasiega dicha mezcla gaseosa

## ES 2 305 475 T3

caracterizado porque la destilación se determina para obtener en la base de la columna una mezcla líquida, no azeotrópica, que comprende esencialmente agua, y porque la condensación se determina para obtener un condensado acuoso sustancialmente empobrecido en acroleína y una mezcla gaseosa sustancialmente enriquecida en acroleína.

5

Preferentemente, la mezcla gaseosa obtenida en la parte superior de la columna comprende, en volumen, entre el 30% y el 70%, y preferentemente entre el 40% y el 60% de agua.

10

Gracias a las elecciones operativas mencionadas anteriormente, la destilación se efectúa a unas temperaturas que permanecen limitadas, dado que se acepta en particular en la parte superior de la columna la obtención de una mezcla gaseosa que contiene una proporción no despreciable de agua. Después, la separación del agua se obtiene mediante unas condiciones particulares de enfriamiento en el condensador, que compensan de alguna manera la separación limitada de la acroleína en la columna de destilación.

15

La presente invención tiene asimismo por objeto un procedimiento de fabricación del AMTP, es decir, del aldehído 3-(metiltio)propiónico.

20

Los procedimientos de fabricación del AMTP de la técnica anterior implican por lo general una reacción química de la acroleína líquida con un metilmercaptano por lo general en presencia de un catalizador. Estos procedimientos requieren a menudo uno o más almacenamientos intermedios de la acroleína líquida. Esto puede presentar un problema de seguridad relacionado con las características de la acroleína, en particular su polimerización, su gran toxicidad y su inflamabilidad.

25

Para afrontar este problema de seguridad, se han desarrollado otros procedimientos, por ejemplo en las patentes US nº 4.225.516, US nº 4.319.047 y US nº 5.352.837.

30

Describen una purificación parcial de la mezcla gaseosa en bruto que contiene la acroleína, por ejemplo mediante dos enfriamientos sucesivos, para eliminar en particular los ácidos. El flujo gaseoso así purificado, que contiene sólo una cantidad limitada de acroleína diluida en los "off-gas" de la reacción, se hace reaccionar con el MSH en un reactor por contacto gas/líquido.

35

En este caso, los "off-gas" se eliminan posteriormente a la reacción entre la acroleína y el MSH; éstos conllevan una pérdida sustancial de acroleína y de AMTP mediante "stripping" o elución. Además, los "off-gas" que contienen estas fracciones de acroleína y de AMTP necesitan unos tratamientos específicos y caros para eliminar los olores y respetar la legislación vigente sobre residuos.

40

Para afrontar, por un lado, el problema de seguridad relacionado con el almacenamiento de la acroleína líquida y, por otro lado, para evitar unas pérdidas de rendimiento por "stripping" del AMTP y el tratamiento caro del efluente gaseoso, se ha encontrado que era interesante utilizar el procedimiento de purificación de la acroleína descrito anteriormente y fabricar el AMTP haciendo reaccionar la acroleína gaseosa purificada de este modo obtenida mediante dicho procedimiento, directamente con un metilmercaptano líquido o gaseoso. Por lo tanto, la reacción de fabricación del AMTP se puede utilizar directamente a partir de la acroleína purificada gaseosa y desprovista de gases denominados "no condensables". Este modo de funcionamiento permite así eliminar cualquier almacenamiento intermedio de acroleína líquida, resolviendo de este modo el problema de seguridad mencionado anteriormente así como las pérdidas de AMTP y de acroleína.

50

La presente invención se refiere por lo tanto a un procedimiento continuo, así como a la fabricación del AMTP que comprende una etapa de purificación de la acroleína según el procedimiento de purificación de la acroleína descrito anteriormente.

55

La presente invención se refiere en particular a un procedimiento continuo de fabricación del AMTP, caracterizado porque:

60

- (a) se realiza una oxidación en fase de vapor de propileno con la ayuda de un catalizador, de modo que se obtenga un producto en bruto a base de acroleína,
- (b) se eliminan los ácidos contenidos en el producto en bruto obtenido en la etapa anterior,
- (c) el producto obtenido en la etapa anterior se absorbe con agua, de modo que se obtenga una disolución acuosa de acroleína,
- (d) se purifica, mediante destilación, dicha disolución de modo que se obtenga acroleína purificada gaseosa, y
- (e) se hace reaccionar la acroleína gaseosa purificada, obtenida en la etapa anterior, con el MSH, es decir, un metilmercaptano, con el fin de obtener el AMTP,

65

## ES 2 305 475 T3

procedimiento en el que además:

la etapa (d) se efectúa en una columna de destilación, en la parte superior de la cual una mezcla gaseosa, que comprende esencialmente acroleína y agua, se trasiega y se enfría para obtener una mezcla gaseosa rica en acroleína, y de la cual se trasiega la acroleína gaseosa purificada,

y se separan los gases denominados no condensables, contenidos inicialmente en el producto en bruto resultante de la etapa (a) de oxidación, antes de la etapa (e).

Preferentemente, la separación de los gases denominados no condensables se efectúa antes de la etapa de purificación (d), en particular durante la etapa (b) y/o la etapa (c), por ejemplo durante la etapa (c).

Los gases denominados no condensables son, o bien reciclados hacia la etapa (a) de oxidación, o bien evacuados del proceso y, por ejemplo, incinerados a una temperatura relativamente baja (900°C, por ejemplo), dado que son residuos carbonados y no residuos azufrados.

La ventaja determinante de una separación de los gases denominados no condensables corriente arriba de la síntesis del AMTP es que dichos gases no contienen ningún compuesto azufrado generado por el MSH y/o el AMTP, y por lo tanto pueden ser reciclados hacia la oxidación del propileno, en mezcla con éste, sin riesgo de envenenar el catalizador de oxidación con unos compuestos azufrados.

La separación de los gases denominados no condensables, corriente arriba de la purificación de la acroleína, permite eliminar asimismo un lastre gaseoso, normalmente en una proporción volumétrica relativamente importante, durante todo el proceso que conduce al AMTP.

Gracias a esta separación antes de los gases denominados no condensables, no es necesario realizarla ni durante ni después de la síntesis del AMTP, mediante reacción entre la acroleína y el MSH, con lo que se evita tener que eliminar unos compuestos azufrados antes del residuo mediante incineración de los "off-gas" a una temperatura relativamente alta (1.200°C, por ejemplo).

En el caso del reciclado de los gases no condensables hacia la oxidación, se mejora sustancialmente el rendimiento en AMTP, expresado con relación a la cantidad molar de propileno que entra.

La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento continuo de fabricación del AMTP, caracterizado porque:

- (a) se realiza una oxidación en fase vapor de propileno con la ayuda de un catalizador, de modo que se obtenga un producto en bruto a base de acroleína,
- (b) se eliminan los ácidos contenidos en el producto en bruto obtenido en la etapa anterior,
- (c) se absorbe con agua el producto obtenido en la etapa anterior, de modo que se obtenga una disolución acuosa de acroleína, y separada de los gases denominados no condensables,
- (d) se purifica dicha disolución, mediante destilación, de modo que se obtenga la acroleína gaseosa purificada, siendo esta purificación efectuada en una columna de destilación, en la parte superior de la cual una mezcla gaseosa (6), que comprende esencialmente acroleína y agua, se trasiega y se enfría para obtener una mezcla gaseosa (11) rica en acroleína, de la que se trasiega la acroleína gaseosa (12) purificada, y
- (e) se hace reaccionar la acroleína gaseosa purificada, obtenida en la etapa anterior, directamente con MSH líquido o gaseoso, es decir un metilmercaptano, de modo que se obtenga el AMTP.

Preferentemente, la etapa (e) se efectúa entre MSH líquido y acroleína purificada mantenida en fase gaseosa.

Las figuras 1 y 2 representan, de manera no limitativa, un dispositivo de purificación de la acroleína, así como una instalación para la fabricación del AMTP que usa el procedimiento de la invención.

La figura 1 ilustra esquemáticamente un dispositivo de purificación de la acroleína según la invención.

La figura 2 ilustra esquemáticamente una instalación de fabricación del AMTP según la invención.

A continuación, se describe la presente invención de manera más detallada, con referencia a la figura 1.

Según un procedimiento ventajoso de fabricación del AMTP, la etapa (d) de purificación de la disolución acuosa (2) de acroleína se efectúa según el procedimiento siguiente:

## ES 2 305 475 T3

- se introduce la disolución acuosa de acroleína en una columna de destilación (1) equipada en su base con por lo menos un hervidor, y en su parte superior con por lo menos un condensador (7),
- 5 - se trasiega (4), en la base de la columna de destilación, una mezcla líquida que comprende esencialmente agua,
- se trasiega (6), en la parte superior (5) de la columna de destilación, una mezcla gaseosa que comprende esencialmente acroleína y agua,
- 10 - se enfría en el condensador la mezcla gaseosa (6) trasegada en la parte superior de la columna de destilación, hasta una temperatura que permita obtener, por una parte, un condensado acuoso (13) y, por otra parte, una mezcla gaseosa (12) rica en acroleína, y
- se trasiega (12) la mezcla gaseosa rica en acroleína.

15 Mediante la expresión “gases denominados no condensables” o “inertes”, o “off-gas”, se entiende cualquier gas que no puede ser condensado, de manera relativa, en las condiciones de purificación según el procedimiento de la invención. Estos gases por lo general se pueden condensar sólo a unas temperaturas muy por debajo de 100°C. A título  
20 de ejemplo, estos gases denominados no condensables pueden ser nitrógeno, propileno, propano u oxígeno, que por lo general están presentes en el flujo gaseoso que resulta de la síntesis de la acroleína.

Los gases denominados no condensables se han eliminado en el procedimiento según la invención durante la etapa  
25 previa de absorción de la acroleína en agua.

La disolución 2 acuosa de acroleína, es decir, la mezcla de alimentación de la columna de destilación, puede  
30 tener una concentración de acroleína superior al 1% y, en cualquier caso, igual o inferior a una concentración que corresponde al límite de solubilidad de la acroleína en agua.

La disolución 2 acuosa de acroleína tiene preferentemente una concentración en acroleína inferior o igual al límite  
35 de solubilidad de la acroleína en agua, por ejemplo 5% en peso.

La columna 1 de destilación está asimismo equipada en su base con un hervidor (no representado), cuya función  
35 es vaporizar, por lo menos parcialmente, la disolución acuosa obtenida en el fondo de la columna. Las condiciones operativas del hervidor son las convencionales. La temperatura en el hervidor puede ser mantenida, en el caso de una columna de destilación que trabaje a presión atmosférica, en un valor comprendido entre 100 y 130°C, preferentemente entre 100 y 120°C, en especial entre 102 y 110°C. El experto en la materia sabrá adaptar estas condiciones de temperatura en función de si se trabaja a vacío o a presión.

Según la invención, se trasiega por la base de la columna 1 de destilación una mezcla 4 que comprende esencialmente  
40 agua. Esta mezcla trasegada puede sin embargo tener una concentración de acroleína inferior a 0,1% en peso, preferentemente inferior a 0,05% en peso, en especial inferior a 0,01% en peso.

Según la presente invención, la disolución 2 acuosa de acroleína se purifica en una columna 1 de destilación, en  
45 cuya parte superior se trasiega una mezcla gaseosa 6 que comprende esencialmente acroleína y agua. Esta mezcla gaseosa 6 se enfría después, en una primera etapa, mediante unos medios representados esquemáticamente por la referencia 204, con el fin de obtener un condensado 10 y una cantidad sustancial de una mezcla gaseosa 11 rica en acroleína. En una segunda etapa, la acroleína purificada 12 en forma gaseosa se trasiega de la mezcla gaseosa 11 rica en acroleína. El enfriamiento de la mezcla 6 trasegada en la parte superior de la columna, y el trasiego de la acroleína purificada 12, constituyen dos etapas esenciales del procedimiento de la invención, pudiendo estas etapas realizarse de  
50 modo simultáneo o sucesivo.

Según uno de estos aspectos esenciales, la mezcla 6 trasegada en la parte superior de columna de destilación se  
55 enfría, por lo tanto, en un condensador 7 con el fin de obtener el condensado 10 y una cantidad sustancial de una mezcla gaseosa 11 rica en acroleína.

Mediante la expresión “cantidad sustancial”, se entiende que la acroleína se encuentra, gracias a las condiciones  
60 de enfriamiento consideradas, en gran parte en la mezcla gaseosa 11 en vez de en el condensado 10. Se puede considerar que más del 50%, preferentemente más del 70%, en especial más del 90% de la cantidad másica de acroleína contenida inicialmente en la mezcla gaseosa 6 trasegada en la parte superior de la columna 1 se encuentra, después del enfriamiento 204, purificada en forma gaseosa.

Dicha mezcla gaseosa rica en acroleína se puede obtener eligiendo oportunamente la temperatura de enfriamiento  
65 204 del condensador 7. La elección de esta temperatura se debe efectuar, lógicamente, teniendo en cuenta el valor de otros parámetros físicos, tales como, por ejemplo, la presión.

Por consiguiente, según un modo particular de la presente invención, si la columna 1 de destilación se mantiene a  
una presión P, la temperatura en el condensador 7 se deberá mantener en un valor T según la ecuación  $T > 21,28 * P + 32,9$ , siendo P expresado en atmósferas. Por ejemplo, si P es 1 atm, T es  $> 53^{\circ}\text{C}$ , si P es 2 atm, T es  $> 75^{\circ}\text{C}$ .

## ES 2 305 475 T3

La columna 1 se mantiene ventajosamente a presión atmosférica, lo que impone mantener una temperatura en el condensador 7 a un valor superior a 54°C, preferentemente entre 55 y 70°C, en especial entre 60 y 65°C.

5 Según otro aspecto esencial, la acroleína purificada 12 se trasiega de la mezcla gaseosa 11 rica en acroleína, siendo ésta obtenida mediante enfriamiento 204 de la mezcla gaseosa 6 trasegada en la parte superior de la columna 1 de destilación.

10 El verbo “trasegar” se debe entender de forma muy general. Según la invención, se entiende mediante la expresión “trasegar un producto de una mezcla” el hecho de fraccionar o de extraer por lo menos una parte de dicha mezcla.

15 Preferentemente, la acroleína purificada 12 se obtiene extrayendo la totalidad de la mezcla gaseosa 11 rica en acroleína. En este caso, la acroleína purificada se puede aislar mediante simple separación de la mezcla gaseosa 11 rica en acroleína, por un lado, y del condensado 10, por otro lado. La acroleína purificada 12 se puede trasegar después mediante un conducto que desemboca en la parte superior del condensador 7 que contiene la mezcla gaseosa 11 rica en acroleína.

20 La acroleína purificada 12 se presenta por lo general en forma de una mezcla gaseosa que comprende esencialmente acroleína con un bajo contenido de agua. La purificación se refiere principalmente a una reducción significativa del contenido de agua.

De manera ventajosa, a título de ejemplo, ajustando la temperatura de condensación, la acroleína purificada 12 puede tener una concentración de acroleína comprendida entre el 86 y el 95% en peso, preferentemente entre el 88 y el 94% en peso, en especial entre el 90 y el 93% en peso.

25 Según un modo ventajoso de la presente invención, el condensado 10 se reintroduce 13, por lo menos parcialmente, en la columna de destilación. Preferentemente, todo el condensado se reintroduce en la parte superior de la columna 1 de destilación.

30 Con el fin de reducir todavía más los ensuciamientos, la disolución de acroleína 2 puede sufrir ventajosamente una etapa previa de desoxigenación antes de ser alimentada a la columna 1 de destilación. Esta desoxigenación se puede efectuar colocando a vacío la disolución de acroleína 2.

35 Se puede prever igualmente usar una columna 1 de destilación que tenga unas bandejas con grandes orificios perforados sin tubo de retrogradación, y que tenga unas paredes calentadas a fin de evitar la condensación de líquido estancado que podría iniciar unos puntos de polimerización indeseados. Sin embargo, esta posibilidad podría resultar costosa e inútil, dadas las mejoras aportadas por el procedimiento de la presente invención.

Las ventajas del procedimiento de purificación según la presente invención permiten:

- 40 - obtener acroleína en fase gaseosa 12 con un grado elevado de pureza, sin necesidad de interrumpir la unidad para eliminar los ensuciamientos de la columna 1 y del condensador 7 como consecuencia de la polimerización del ácido acrílico y/o de la acroleína,
- 45 - minimizar las necesidades de frigorías a nivel del condensador 7,
- evitar la necesidad de un almacenamiento de acroleína líquida y permitir, por tanto, minimizar la exposición de este producto tan tóxico, inflamable y peligroso.

50 Con referencia a la figura 2, otro objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento continuo de fabricación del AMTP, es decir, el aldehído 3-(metiltio)propiónico. Este procedimiento se caracteriza porque comprende una etapa de purificación 114 de la acroleína según el procedimiento descrito anteriormente.

55 El AMTP es un producto intermedio para la fabricación de la metionina o del HMBA, es decir, del ácido 2-hidroxi-4-(metiltio)-butanoico. La metionina es un aminoácido esencial que permite compensar las carencias de la alimentación animal. El HMBA proporciona una fuente de metionina que se usa habitualmente como suplemento de metionina en la formulación de alimentos para animales. El AMTP se requiere habitualmente para la fabricación de HMBA o de metionina.

60 Según un modo preferido de la invención, con referencia a la figura 2, el procedimiento continuo de fabricación del AMTP se caracteriza porque:

- 65 a) se realiza una oxidación 101 en fase vapor del propileno 104 con la ayuda de un catalizador, de modo que se obtenga un producto gaseoso en bruto 105 a base de acroleína,
- b) se eliminan 106 los ácidos contenidos en el producto en bruto 105 obtenido en la etapa anterior,

## ES 2 305 475 T3

- c) se absorbe 110 en agua 111 el producto obtenido en la etapa anterior, de modo que se obtenga una disolución 2 acuosa de acroleína, sustancialmente libre de ácidos, y separada de los gases denominados no condensables 113,
- 5 d) se purifica dicha disolución 2 gracias al procedimiento de purificación de la acroleína 114 descrito anteriormente, de modo que se obtenga una corriente 12 de la acroleína gaseosa purificada, y
- e) se hace reaccionar, en presencia de un catalizador, la acroleína gaseosa purificada 12 obtenida en la etapa anterior con MSH 116 gaseoso o líquido, es decir, un metilmercaptano, de modo que se obtenga el AMTP  
10 117.

El producto en bruto 105 a base de acroleína, obtenido en la primera etapa (a) del procedimiento de fabricación del AMTP, se presenta por lo general en forma de una mezcla gaseosa que comprende, en primer lugar, acroleína  
15 en una proporción superior a 5%, preferentemente 10%, en segundo lugar, unos gases no condensables, por ejemplo nitrógeno, oxígeno, monóxido y dióxido de carbono, propano y propileno, en tercer lugar, agua y en cuarto lugar, unos subproductos de reacción, tales como unos ácidos, unos aldehídos, unos alcoholes y otros compuestos.

Este producto en bruto 105 se trata después, durante una segunda etapa (b), con el fin de eliminar, mediante  
20 cualquier medio, unos ácidos tales como, por ejemplo, el ácido acrílico y el ácido acético.

El producto en bruto así tratado 109 se puede poner, según la etapa (c) del procedimiento, en contacto con agua  
enfriada 111 en una columna de absorción 110, con el fin de recoger en la base de dicha columna una disolución 2  
acuosa de acroleína y, en la parte superior, una corriente de "off-gas" 113 que solamente contiene trazas de acroleína.  
25 Los gases no condensables 113 se pueden eliminar por completo mediante el conducto 208, o se pueden reciclar parcialmente hacia el proceso de oxidación 101 del propileno 104.

La cuarta etapa (d) del procedimiento de fabricación del AMTP consiste en purificar la disolución 2 acuosa de  
acroleína mediante el procedimiento de purificación 114 descrito anteriormente. Según este procedimiento de purifi-  
cación, se alimenta en una primera etapa una columna 1 de destilación con una disolución 2 acuosa de acroleína libre  
de gases no condensables o "off-gas".  
30

En lo que se refiere a la quinta etapa (e) del procedimiento de fabricación del AMTP, es decir, la reacción de la  
acroleína purificada 12 con el MSH 116, se puede prever el uso de la acroleína en forma líquida o gaseosa en presencia  
de un catalizador.  
35

Según un modo ventajoso de la presente invención, la síntesis del AMTP se efectúa entre MSH líquido 116 o  
gaseoso 116 y acroleína purificada 12 mantenida en fase gaseosa. La ventaja de este modo consiste en la simplificación  
del procedimiento y, en particular, en el hecho de evitar unos almacenamientos intermedios de acroleína líquida que  
40 serían perjudiciales en términos de seguridad.

Una ventaja de la presente invención consiste en permitir la síntesis del AMTP usando una fuente de acroleína  
purificada mantenida en forma gaseosa.

Otra ventaja de este procedimiento original que usa acroleína en forma de gas, pero libre de gases no condensables,  
45 consiste en evitar, posteriormente a la síntesis del AMTP, el arrastre de compuestos azufrados y de acroleína, que necesita un tratamiento caro y genera unas pérdidas sustanciales de rendimiento.

Un dispositivo de purificación de la acroleína comprende:

- 50
- un conducto de alimentación de una disolución 2 acuosa de acroleína, libre de gases no condensables,
  - una columna 1 de destilación alimentada por el conducto de alimentación,
  - 55 - un conducto 6 de extracción en la parte superior de la columna 1 de destilación,
  - un condensador 7 alimentado por el conducto de trasiego y provisto de un medio de enfriamiento 204, con el fin de mantener la temperatura a unos valores que permitan obtener un condensado 10 y una cantidad sustancial de mezcla gaseosa 11 rica en acroleína, y
  - 60 - un conducto 12 de evacuación del condensador 7 que permite aislar acroleína purificada de la mezcla gaseosa rica en acroleína.

El condensador 7 es preferentemente vertical para permitir un flujo descendente de tipo goteo a lo largo de estas  
paredes internas. El condensador 7 está provisto en particular:  
65

## ES 2 305 475 T3

- de un orificio de evacuación 201 del condensado 10 situado por debajo de un nivel 203 del condensado acumulado en la base del condensador 7,
- de un orificio de evacuación 202 de la acroleína purificada en forma gaseosa, situado por encima de dicho nivel 203 de condensado, y
- de dos conductos 13 y 12 de evacuación conectados a cada uno de dichos orificios.

La fabricación del AMTP comprende:

- un reactor 101 que permite obtener un producto gaseoso en bruto 105 a base de acroleína,
- un dispositivo 106 de eliminación de los ácidos, alimentado gracias a un conducto de alimentación 105 de producto gaseoso en bruto a base de acroleína,
- un dispositivo 110 de absorción de la acroleína en agua, alimentado mediante un conducto de alimentación 109 con producto gaseoso en bruto a base de acroleína libre de ácidos,
- un dispositivo 114 para la purificación de la acroleína alimentado mediante un conducto de alimentación 2 con una disolución acuosa de acroleína, y
- un reactor de fabricación del AMTP 115 alimentado por un conducto de alimentación 12 de acroleína purificada y un conducto 116 de alimentación de MSH,

caracterizado porque el dispositivo 114 para la purificación de la acroleína es conforme con el descrito anteriormente con referencia a la figura 1.

Preferentemente, el conducto de alimentación 12 del reactor 115 de fabricación del AMTP está conectado directamente al conducto de evacuación del condensador 7 del procedimiento de purificación.

La figura 1 ilustra, de manera esquemática y no limitativa, una instalación de purificación de la acroleína según la presente invención.

Esta instalación comprende una columna 1 de destilación alimentada con una disolución acuosa de acroleína mediante un conducto de alimentación 2. La columna 1 de destilación comprende una base 3 equipada con un hervidor no representado en la figura. A nivel de esta base 3 una mezcla que comprende esencialmente agua se trasiega mediante un conducto de trasiego 4. La columna de destilación comprende una parte superior 5 que está unida al conducto de salida de material 6.

La instalación representada en la figura 1 comprende asimismo un condensador 7, siendo éste alimentado mediante el conducto de trasiego 6 situado en la parte superior 5 de la columna 1 de destilación. El condensador 7 se representa esquemáticamente por un recinto 8 y por un conducto 204 (representado mediante una flecha) destinado a la circulación de un fluido de refrigeración. El recinto 8 del condensador 7 contiene en su parte inferior el condensado 10 y, en su parte superior, la mezcla gaseosa rica en acroleína 11. El condensador 7 está asimismo conectado a un conducto de evacuación 12 de la acroleína purificada en forma gaseosa. Este conducto 12 desemboca en el interior de la parte superior del recinto 8 que contiene la mezcla gaseosa rica en acroleína.

La instalación de purificación representada en la figura 1 comprende asimismo un conducto 13 que permite el reciclaje en la columna de destilación del condensado 10 acumulado en el fondo del recinto 8 del condensador 7.

La figura 2 ilustra de manera esquemática y no limitativa una instalación para la fabricación del AMTP según la presente invención.

La instalación comprende un reactor de fabricación de la acroleína en bruto 101 alimentado con propileno o con propano, aire y agua, mediante conductos representados respectivamente con las referencias 102, 103 y 104. Se obtiene un producto gaseoso en bruto a base de acroleína en el reactor 101 mediante oxidación catalítica del propileno o del propano mediante aire en presencia de agua. Un conducto 105, unido al reactor 101, permite trasvasar dicho producto en bruto hacia el dispositivo 106 de eliminación de los ácidos.

Este dispositivo de eliminación de los ácidos 106 está constituido por una columna de absorción con agua que se alimenta, por una parte, con producto gaseoso en bruto a base de acroleína, mediante el conducto 105 y, por otra parte, con agua mediante un conducto 107. Un efluente líquido que comprende unos ácidos se evacúa en la base de esta columna mediante un conducto de evacuación 108. En la parte superior de la columna de absorción 106, un efluente gaseoso que comprende la acroleína y que está desprovisto de ácido se transfiere a través de un conducto 109 hacia un dispositivo de absorción de la acroleína 110.

## ES 2 305 475 T3

Este dispositivo de absorción de la acroleína 110 es asimismo una columna de absorción con agua que se alimenta con producto gaseoso en bruto a base de acroleína, libre de ácido, por medio del conducto 109, y con agua por medio de los conductos 111 y 112. Los efluentes gaseosos obtenidos en la parte superior del dispositivo 110 se pueden reciclar parcialmente en el reactor 101 de fabricación de la acroleína por medio de un conducto 113. Se transfiere una disolución de acroleína que comprende esencialmente acroleína y agua a la base de la columna de absorción 110 gracias al conducto de alimentación 2 hacia una instalación 114 de purificación de la acroleína según la representada y descrita con referencia a la figura 1.

La instalación de purificación 114 representada en la figura 2 comprende, por lo tanto, como se ha descrito anteriormente:

- el conducto 2 de alimentación de la disolución acuosa de acroleína,
- la columna 1 de destilación conectada a dicho conducto 2,
- el condensador 7 unido a la parte superior de la columna 1 de destilación mediante el conducto de trasiego 6 y provisto de un medio de enfriamiento (no representado), con el fin de mantener la temperatura a unos valores que permitan obtener un condensado y una mezcla gaseosa rica en acroleína,
- un conducto de evacuación 12 de acroleína purificada en forma gaseosa, aislada de la mezcla gaseosa rica en acroleína presente en el condensador 7, y
- un conducto 13 que permite el reciclaje del condensado en la columna 1 de destilación.

La instalación para la fabricación del AMTP representada en la figura 2 comprende asimismo un reactor 115 de fabricación del AMTP equipado con un conducto de alimentación de acroleína gaseosa purificada, correspondiendo dicho conducto a un conducto de evacuación 12. El reactor 115 está asimismo alimentado a través de un conducto de alimentación de MSH 116. El AMTP producido es evacuado a través de un conducto de evacuación 117.

Los ejemplos siguientes permiten comprender mejor el interés de la presente invención.

### Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra un procedimiento de purificación de la acroleína de la técnica anterior para el cual se usa una única columna de destilación de 40 bandejas. Esta columna, mantenida a presión atmosférica, estaba alimentada con una disolución de acroleína que comprende 6% en peso de acroleína y 93,5% en peso de agua. Gracias a un hervidor, la temperatura en la base de esta columna se mantiene en un valor de 110°C. En la parte superior de esta columna se trasegó una mezcla azeotrópica de acroleína y agua, y se condensó totalmente mediante un condensador. La mezcla tenía una concentración de acroleína del 95% en peso, estando las impurezas constituidas principalmente por agua en una cantidad del 3%, y por acetaldehído en una cantidad del 1,5%. La producción nominal de acroleína así purificada era de 70 toneladas por día.

La columna funcionó con unas condiciones operativas durante aproximadamente 3 a 4 semanas a su nivel nominal de producción. Después, esta columna se tuvo que detener a fin de limpiar las bandejas y los intercambiadores de calor asociados a esta columna.

### Ejemplo 1 bis

Con el fin de minimizar los ensuciamientos de la columna usada en el ejemplo 1, se ha modificado la instalación que la comprende mediante la adición de una desgasificación a vacío (20°C; 0,7 bares). Esta modificación no ha permitido minimizar de modo significativo los fenómenos de ensuciamiento observados anteriormente.

### Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra un procedimiento de purificación de la acroleína integrado en una unidad piloto para la fabricación del AMTP según la presente invención.

### *Síntesis de la acroleína*

Un producto en bruto 105 a base de acroleína se produce en la salida de un reactor 101 de oxidación del propileno a acroleína en fase vapor. Este producto en bruto estaba constituido por una mezcla gaseosa que tiene una temperatura de 180°C y que comprende 63% en peso de gases no condensables (propano, nitrógeno, oxígeno, propileno, CO, CO<sub>2</sub>), 21% en peso de agua, 12% en peso de acroleína, 2% en peso de ácido acrílico y 2% de otros compuestos.

## ES 2 305 475 T3

### *Absorción de los ácidos*

Este producto en bruto a base de acroleína en fase vapor, se introdujo 105 en una cantidad de 20 kg/h por el fondo de una columna 106 de absorción, equipada con unas bandejas con orificios y mantenida a una presión de 121.000 Pa. Se trasegó del fondo de la columna un líquido enfriado 108 que comprende unos ácidos y 1,3% en peso de acroleína, y se mantuvo a una temperatura de 70,3°C. Se trasegó de la parte superior de la columna una fase gaseosa ácida que se enfrió a continuación hasta 4°C.

### 10 *Absorción de la acroleína*

Posteriormente, se introdujo la fase gaseosa ácida así obtenida en la base de una columna de absorción 110 con agua con un caudal de 16,2 kg/h. En esta columna de absorción circulaba una corriente de agua 111 introducida a 4°C con el fin de absorber la acroleína. Los gases no condensables mencionados anteriormente se evacuaron 113 por la parte superior de la columna de absorción, y se obtuvo en el fondo de la columna una disolución acuosa 2 de acroleína al 6% en peso.

### 20 *Purificación de la acroleína*

Se efectuó la purificación de la disolución acuosa de acroleína según el procedimiento de purificación de la invención (véase la figura 1) con la ayuda de una única columna 1 de destilación que comprende un empaquetamiento de tipo a granel. Esta columna, mantenida a presión atmosférica, se alimentó 2 entonces con una disolución acuosa de acroleína al 6% en peso de acroleína. Gracias a un hervidor, la temperatura en la base de la columna de destilación se mantuvo a 105°C. La parte superior de la columna estaba equipada con un condensador 7 con el fin de enfriar hasta 60°C la mezcla trasegada de dicha parte superior de la columna. A esta temperatura, se obtuvieron entonces un condensado 9 y una mezcla gaseosa 12 rica en acroleína. El condensado se reintrodujo 13 en su totalidad en la parte superior de la columna 1. Se aisló 12 acroleína purificada con una pureza del 93% en peso (siendo el 7% restante principalmente agua) mediante extracción de la totalidad de la mezcla gaseosa 8 rica en acroleína.

Después de cinco semanas de funcionamiento no se observó ningún ensuciamiento en el empaquetamiento de la columna 1 de destilación.

### 35 *Síntesis del AMTP*

En un reactor 115, en bucle con la recirculación del AMTP, se introduce la acroleína 12 purificada en forma gaseosa y una cantidad estequiométrica de MSH líquido en presencia de un catalizador.

El rendimiento es prácticamente cuantitativo. La presencia de una cantidad de agua aportada por la acroleína así purificada no presenta ningún problema en comparación con la acroleína procedente de una destilación azeotrópica.

Se desprende claramente que el procedimiento de purificación según la presente invención permite disminuir considerablemente los ensuciamientos de la columna de destilación usada para la purificación de la acroleína.

# ES 2 305 475 T3

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento continuo de fabricación del aldehído 3-(metiltio)propiónico (AMTP), **caracterizado** porque:

- 5
- a) se realiza una oxidación (101) en fase vapor del propileno con la ayuda de un catalizador, de modo que se obtenga un producto gaseoso en bruto (105) a base de acroleína,
  - b) se eliminan (106) unos ácidos contenidos en el producto en bruto (105) obtenido en la etapa anterior,
  - 10 c) se absorbe (110) con agua el producto obtenido en la etapa anterior, de modo que se obtenga una disolución acuosa (2) de acroleína,
  - d) se purifica dicha disolución (2), mediante destilación, de modo que se obtenga acroleína gaseosa purificada (12), y
  - 15 e) se hace reaccionar (115) la acroleína gaseosa purificada obtenida en la etapa anterior con MSH, es decir, un metilmercaptano, de modo que se obtenga el AMTP,

20 siendo la etapa (d) efectuada en una columna de destilación, en cuya parte superior se trasiega una mezcla gaseosa (6), que comprende esencialmente acroleína y agua, y se enfría para obtener una mezcla gaseosa (11) rica en acroleína, y de la que se trasiega la acroleína (12) gaseosa purificada,

25 y porque se separan, antes de la etapa (e), los gases denominados no condensables contenidos inicialmente en el producto en bruto (105) resultante de la etapa (a) de oxidación.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la separación de los gases denominados no condensables se efectúa antes de la etapa de purificación (d).

30 3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque la separación de los gases denominados no condensables se efectúa durante la etapa (b) y/o la etapa (c).

4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque la separación de los gases denominados no condensables se efectúa durante la etapa (c).

35 5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los gases denominados no condensables se reciclan hacia la etapa (a) de oxidación.

40 6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los gases denominados no condensables son evacuados e incinerados.

7. Procedimiento continuo de fabricación del AMTP según la reivindicación 1, **caracterizado** porque:

- 45
- a) se realiza una oxidación (101) en fase vapor del propileno con la ayuda de un catalizador, de modo que se obtenga un producto en bruto (105) a base de acroleína,
  - b) se eliminan (106) unos ácidos contenidos en el producto en bruto (105) obtenido en la etapa anterior,
  - 50 c) se absorbe (110) con agua el producto obtenido en la etapa anterior, de modo que se obtenga una disolución acuosa de acroleína (2) y separada de los gases denominados no condensables,
  - d) se purifica dicha disolución (2), mediante destilación, de modo que se obtenga acroleína gaseosa purificada,

55 siendo esta purificación efectuada en una columna de destilación, en cuya parte superior se trasiega una mezcla gaseosa (6) que comprende esencialmente acroleína y agua, y se enfría para obtener una mezcla gaseosa (11) rica en acroleína, de la que se trasiega la acroleína gaseosa (12) purificada, y

- e) se hace reaccionar (115) la acroleína gaseosa purificada obtenida en la etapa anterior directamente con MSH, es decir, metilmercaptano, de modo que se obtenga el AMTP.

60 8. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 7, **caracterizado** porque la etapa (e) se efectúa entre MSH y acroleína mantenida en fase gaseosa.

65 9. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 7, **caracterizado** porque la etapa (d) de purificación de la disolución acuosa (2) de acroleína se efectúa mediante el siguiente procedimiento:

- se introduce la disolución acuosa de acroleína en una columna de destilación (1) equipada en su base con por lo menos un hervidor, y en su parte superior con por lo menos un condensador (7),

## ES 2 305 475 T3

- se trasiega (4) en la base de la columna de destilación una mezcla líquida que contiene esencialmente agua,
- se trasiega (6) en la parte superior (5) de la columna de destilación una mezcla gaseosa que comprende esencialmente acroleína y agua,
- la mezcla gaseosa (6) trasegada en la parte superior de la columna de destilación se enfría en un condensador a una temperatura que permita obtener, por un lado, un condensado acuoso (13) y, por otro lado, una mezcla gaseosa (12) rica en acroleína, y
- se trasiega (12) la mezcla gaseosa rica en acroleína.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque la disolución acuosa (2) de acroleína tiene una concentración de acroleína inferior o igual al límite de solubilidad de la acroleína en el agua.

11. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque la columna de destilación (1) se mantiene a una presión P, y porque la temperatura del condensador (7) se mantiene a un valor T según la ecuación  $T > 21,28 * P + 32,9$ .

12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** porque la columna (1) se mantiene a presión atmosférica y la temperatura en el condensador se mantiene a un valor superior a 54°C, preferentemente comprendido entre 55 y 70°C, en especial entre 60 y 65°C.

13. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la mezcla gaseosa (2) rica en acroleína tiene una concentración de acroleína comprendida entre 86 y 95% en peso, preferentemente entre 88 y 94% en peso, en especial entre 90 y 93% en peso.

14. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se reintroduce, por lo menos parcialmente, el condensado (13) en la columna de destilación (1).

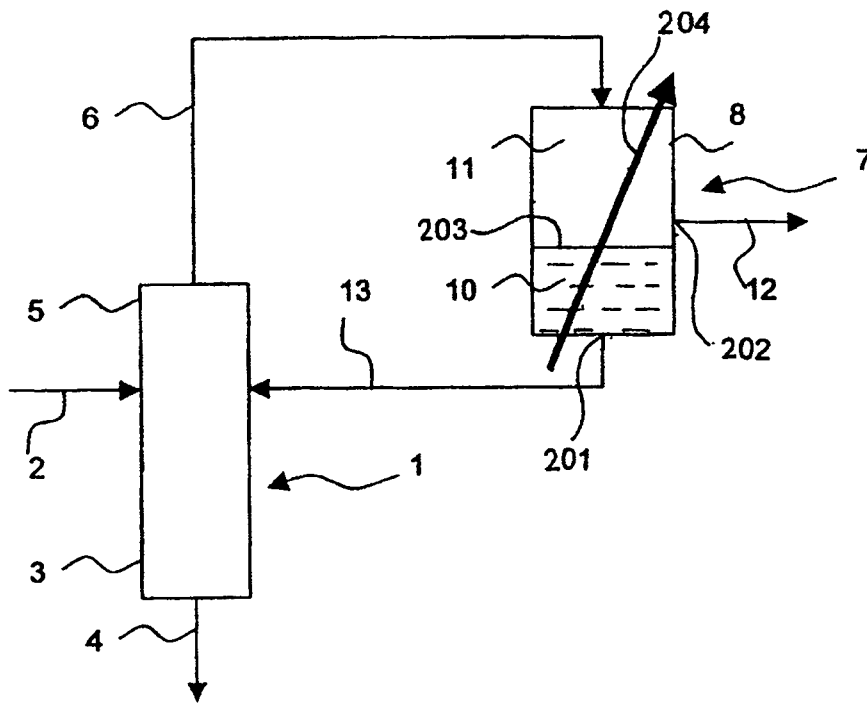
15. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado** porque se reintroduce totalmente el condensado (13) en la parte superior de la columna de destilación (1).

16. Procedimiento de purificación de la acroleína según la reivindicación 9, en el que:

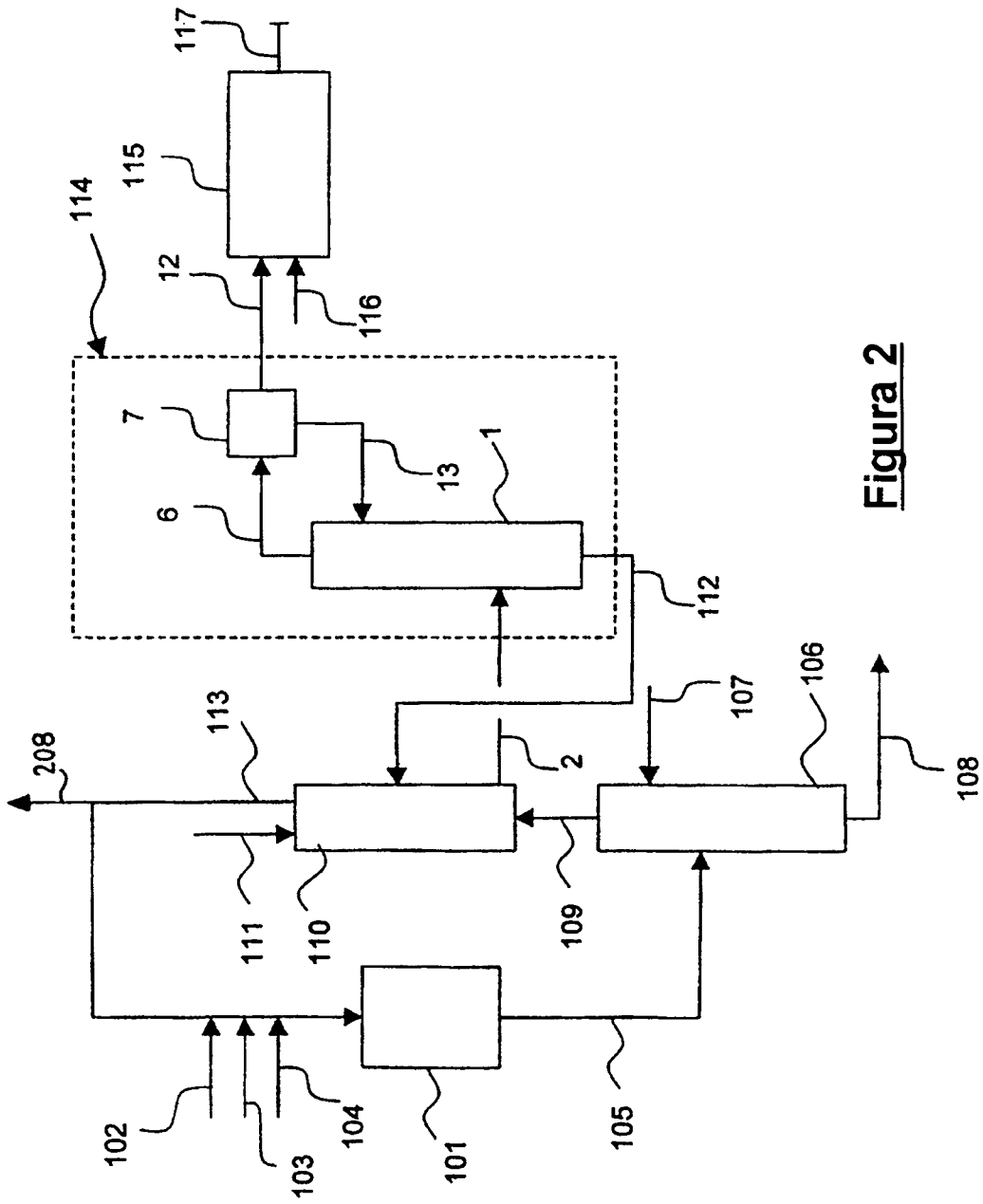
- se introduce (2) una disolución acuosa de acroleína en una columna (1) de destilación equipada en su base con por lo menos un hervidor y en su parte superior con por lo menos un condensador (7),
- se trasiega (4) de la base de la columna de destilación una mezcla líquida que comprende agua,
- se trasiega (6) de la parte superior de la columna de destilación una mezcla gaseosa que comprende acroleína,
- la mezcla gaseosa (6) trasegada en la parte superior de la columna de destilación se enfría en un condensador a una temperatura que permita obtener, por un lado, un condensado acuoso (13) y, por otro lado, una mezcla gaseosa (12) rica en acroleína, y
- se trasiega dicha mezcla gaseosa,

**caracterizado** porque la destilación (1) se determina para obtener, en la base de la columna (1), una mezcla líquida no azeotrópica que contiene esencialmente agua, y la condensación (7) se determina para obtener un condensado acuoso (13) sustancialmente empobrecido en acroleína y una mezcla gaseosa (12) sustancialmente enriquecida en acroleína.

17. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado** porque la mezcla gaseosa obtenida en la parte superior de columna contiene, en volumen, entre 30% y 70%, y preferentemente entre 40% y 60% de agua.



**Figura 1**



**Figure 2**