

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 448**

51 Int. Cl.:  
**C07C 7/04** (2006.01)  
**C07C 13/277** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06763996 .3**  
96 Fecha de presentación: **30.06.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1907342**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.04.2008**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de ciclododecatrieno mediante evaporación**

30 Prioridad:  
**05.07.2005 DE 102005031316**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.03.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:  
**RUMPF, Bernd;**  
**LANG, Ortmund;**  
**HAUNERT, Andrea;**  
**GENGER, Thomas y**  
**MEIER, Anton**

74 Agente/Representante:  
**Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 377 448 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para la obtención de ciclododecatrieno mediante evaporación

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de ciclododecatrieno (CDT) a partir de una disolución que contiene CDT y compuestos de alto punto de ebullición como catalizador desactivado, sales y polímeros.

El ciclododecatrieno es un producto intermedio valioso para la producción de plásticos de alta calidad tales como nailon 6,6; nailon 6,12; poliésteres o poliamidas.

La producción de ciclododecatrieno se describe por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, quinta edición, volumen A8, 205-207. Para ello se somete butadieno a ciclotrimerización en presencia de catalizadores que contienen Ti, Cr o Ni. El rendimiento de esta reacción es normalmente superior al 80% en peso, como subproductos se obtienen en particular dímeros así como oligómeros del butadieno. Antes de una purificación y una regeneración adicionales del producto de valor debe desactivarse el catalizador, pudiendo tener lugar esto, por ejemplo, mediante la adición de una solución cáustica acuosa.

Para la regeneración del producto de valor CDT deben separarse en primer lugar los dímeros y oligómeros así como el catalizador desactivado. Para ello, este flujo de producto líquido, denominado en lo sucesivo también "descarga de reacción", se evapora parcialmente en un sistema de evaporadores adecuado. Los vapores generados contienen el producto de valor, el producto líquido de alto punto de ebullición se aprovecha, por ejemplo, térmicamente. En las etapas de regeneración posteriores se purifica adicionalmente el producto de valor.

Debido a la sensibilidad térmica del producto de valor, CDT, la separación de los compuestos de alto punto de ebullición debe tener lugar con tiempos de residencia lo más reducidos y temperaturas lo más reducidas posible. Por tanto, preferiblemente se utilizan evaporadores de película delgada o evaporadores de recorrido corto, dado el caso en combinación con un evaporador de película descendente, evaporador de circulación forzada o evaporador instantáneo de circulación forzada dispuesto aguas arriba. Un concepto de aparatos y de procedimiento correspondiente (utilización de un evaporador de película delgada) se da a conocer, por ejemplo, en la patente estadounidense 3365507.

Sin embargo, el procedimiento resulta ser complejo desde el punto de vista de la técnica de procedimiento debido a los aparatos utilizados a este respecto. En este concepto de aparatos también son desventajosos los costes de inversión comparativamente elevados para la combinación de evaporador de película descendente-evaporador de película delgada y los elevados costes para el funcionamiento del evaporador de película delgada. Además, la utilización de tipos constructivos de evaporador tales como evaporadores de película descendente, evaporadores de circulación forzada o instantáneos de circulación forzada está asociada a riesgos considerables desde el punto de vista de la técnica de procedimiento, puesto que los componentes de alto punto de ebullición contenidos en el flujo de entrada así como los productos de descomposición generados dado el caso durante la evaporación tienden a la formación de depósitos en superficies calientes. Además, en los evaporadores de película delgada también puede producirse la formación de depósitos, por ejemplo en el sistema de limpieza interno, lo que puede conducir a fallos de funcionamiento.

Por tanto, el objetivo de la presente invención era encontrar un procedimiento para evaporar el producto de valor, CDT, a partir de la descarga de reacción, que proporcionara CDT evitando las desventajas mencionadas anteriormente con una calidad igual o mejorada con respecto al color, la estabilidad del color, el olor y la pureza. Además deberían minimizarse las pérdidas de producto de valor por los contenidos residuales en la descarga líquida.

Según esto se encontró un procedimiento para la obtención de ciclododecatrieno (CDT) a partir de una disolución que contiene CDT y compuestos de alto punto de ebullición como catalizador desactivado y polímeros, que está caracterizado porque se suministra la disolución a un precalentador y se calienta, a continuación se reduce su presión a través de un dispositivo de mantenimiento de la presión y se suministra la mezcla de dos fases obtenida a un evaporador de tubo en espiral y allí se reduce el contenido en CDT de la fase líquida mediante una evaporación parcial y se evacua un flujo de producto gaseoso con una concentración aumentada de CDT.

Se encontró sorprendentemente que según la invención puede realizarse la separación de compuestos de alto punto de ebullición en un aparato de construcción comparativamente sencilla, el evaporador de tubo en espiral (ETE), sin un mezclador externo de la película de líquido y evitando la formación de depósitos en las paredes calentadas. Esto no lo hubiera esperado el experto, puesto que en comparación con el evaporador de película delgada convencional hay densidades de flujo de calor claramente mayores y de esto resultan diferencias de temperatura impulsoras claramente mayores en el evaporador de tubo en espiral, lo que tiene como consecuencia habitualmente un aumento de la polimerización y de la formación de depósitos.

En general se conocen evaporadores de tubo en espiral, se describen, por ejemplo, en la solicitud estadounidense 3.550.669. En este caso se describe un aparato de evaporación, en el que el efecto de fuerza mecánica para mantener libre la superficie de intercambio de calor no se produce mediante estructuras internas rotatorias, sino mediante fuerzas de flujo. Este aparato de evaporación está compuesto por un único tubo en espiral, que se calienta desde fuera. Este evaporador de un solo tubo se hace funcionar ahora de tal manera que la disolución o suspensión se alimenta sobrecalentada a presión al aparato, de modo que ya al principio del aparato se evapora una parte de los componentes volátiles. Este vapor asume la función de transporte de la disolución o suspensión que se vuelve más viscosa a través del aparato y se encarga de mantener libre la superficie de transmisión de calor.

El procedimiento según la invención se describe a continuación más detalladamente a modo de ejemplo mediante la figura.

La disolución que debe regenerarse (descarga de reacción) con una concentración de CDT de normalmente el 20 - 80% en peso (así como que contiene disolvente (tolueno), compuestos de alto punto de ebullición (polímeros), catalizador desactivado) se suministra a través del conducto (1) a un precalentador (2) accionado, por ejemplo, con aceite portador térmico y se calienta. El precalentamiento se encuentra según la presión habitualmente entre 80°C y 250°C. La disolución calentada se evacua a través del conducto (3) fuera del precalentador. La presión en el precalentador se ajusta mediante una válvula (4) de mantenimiento de la presión dispuesta aguas abajo de tal manera que en ningún punto en el precalentador se produzca una evaporación de la disolución. Como precalentador pueden utilizarse tipos de aparatos convencionales tales como aparatos de haz de tubos, transmisores de calor de placas, transmisores de calor en espiral o similares. Después de la válvula (4) de mantenimiento de la presión se reduce la presión de la disolución calentada y se suministra al evaporador (5) de tubo en espiral calentado desde fuera.

El calentamiento del producto en el evaporador de tubo en espiral se encuentra, según la presión, habitualmente entre 100°C y 270°C.

Mediante la elección correspondiente de la geometría, del flujo másico total y del porcentaje de gas tras la reducción de la presión se ajusta en el tubo una corriente de película ondulada. Con ello se crea un intercambio de calor y sustancias intenso. Mediante los caudales elevados se producen esfuerzos cortantes de pared elevados, de modo que se evita eficazmente la formación de adhesiones en las paredes calentadas.

La tasa de evaporación que debe conseguirse, y con ello la concentración del producto de valor en el producto líquido, se establece mediante la elección de la temperatura de calentamiento y de la presión en el separador de vapor dispuesto aguas abajo y puede determinarse, por ejemplo, mediante ensayos. Por tasa de evaporación se entiende a este respecto la relación entre la cantidad de destilado y la cantidad de entrada.

El calentamiento del evaporador de tubo en espiral puede tener lugar, por ejemplo, mediante vapor en condensación o con ayuda de un circuito de aceite atemperado. También es posible un calentamiento eléctrico.

Mediante la adición de vapor externo o gas inerte por medio del conducto (7) puede reducirse la presión parcial del componente evaporable y aumentarse la velocidad del gas.

Esto es recomendable para conseguir la forma de corriente deseada en el evaporador de tubo en espiral o para ajustar el tiempo de residencia de la disolución en el evaporador de tubo en espiral o eliminar mediante separación los restos de bajo punto de ebullición de la disolución. La cantidad de gas de separación para el evaporador de tubo en espiral se encuentra a del 0 al 50% en peso con respecto al flujo de entrada total (producto + gas de separación), preferiblemente se suministra del 0 al 20%.

En un separador (6) de vapor dispuesto aguas abajo se separan entre sí el líquido y el gas. El flujo de vapor puede condensarse en condensadores convencionales, por ejemplo, aparatos de haz de tubos o condensadores de extinción. Los condensados que se producen, que contienen esencialmente el producto de valor, CDT, pueden regenerarse en unidades de destilación convencionales o aprovecharse directamente de manera adicional. Habitualmente la concentración de CDT en el condensado se encuentra entre el 40 y el 90% en peso.

El flujo líquido del separador de vapor contiene esencialmente los compuestos de alto punto de ebullición formados durante la reacción así como catalizador desactivado, el contenido en producto de valor se encuentra en este caso según el modo de funcionamiento a menos del 20% en peso de CDT, preferiblemente menos del 5% en peso, de manera especialmente preferible menos del 1% en peso de CDT, pudiendo alcanzarse incluso porcentajes residuales de CDT inferiores al 0,5% en peso.

La presión en la cámara de vapor se ajusta a de 1 a 10<sup>4</sup> mbar, preferiblemente de 1 a 10<sup>3</sup> mbar, de manera especialmente preferible de 1 a 200 mbar. En caso de requisitos elevados puede recomendarse en este caso especialmente una presión de desde 1 a 100 mbar.

En general puede predeterminarse el tiempo de residencia mediante la velocidad de corriente o la geometría del evaporador de tubo en espiral (diámetro y longitud). El tiempo de residencia en el evaporador de tubo en espiral y en el sistema de conductos tubulares asociado se limita ventajosamente a de 0,5 a 10 minutos, preferiblemente de 0,5 a 2 minutos. De este modo se reduce una posible polimerización adicional y la descomposición térmica del producto de valor.

El procedimiento se realiza por regla general de manera continua, pero en principio también es posible realizar la separación de manera gradual.

Igualmente es posible conectar, uno detrás de otro, varios evaporadores de tubo en espiral para dar una cascada de evaporadores y evaporar el flujo de producto entrante en varias etapas. En esta variante puede ser ventajoso hacer funcionar la cascada de evaporadores a diferentes presiones. Dado el caso también puede hacerse funcionar la etapa de evaporador parcialmente con integración térmica. La elección de los diferentes niveles de presión de las etapas de evaporador puede determinarse por el experto mediante cálculos y/o ensayos.

También es posible recircular una parte del flujo líquido extraído del evaporador de tubo en espiral de nuevo al evaporador de tubo en espiral para una evaporación adicional. De este modo puede mejorarse adicionalmente la purificación.

Por lo demás es recomendable dotar el tubo en espiral de nervios por dentro y/o por fuera. Por esto se entiende la creación de nervios en el lado interno o externo del tubo en espiral, teniendo esto la ventaja de que de este modo se mejora el rendimiento del tubo en espiral. Esta mejora se produce tanto por proporcionar una mayor superficie de transmisión de calor como por generar turbulencias adicionales. Además puede equiparse el tubo en espiral por dentro completa o parcialmente con mallas de alambre. Por esto se entiende la introducción de mallas de alambre en el tubo en espiral, con lo que se mejora la transferencia de calor y de sustancia.

Mediante la elección correspondiente del punto de funcionamiento del evaporador de tubo en espiral se consiguen rendimientos específicos para la superficie muy elevados con tiempos de residencia reducidos. Así pudieron hacerse pasar en el marco de ensayos de laboratorio hasta 8 kg/h de una disolución que contenía CDT sin problemas a través de un tubo en espiral con un diámetro interno de 7 mm.

Debido al tiempo de residencia reducido de la disolución a temperaturas elevadas se impide eficazmente durante el procedimiento según la invención la formación de polímeros como consecuencia a una carga térmica demasiado alta, de modo que las pérdidas de CDT por polimerización en el sistema de evaporadores, a diferencia de las experiencias hasta la fecha con conceptos de evaporador convencionales, permanecen por debajo del 1% en peso. Se proporciona por consiguiente una solución nueva y sencilla desde el punto de vista de la técnica de procedimiento para la obtención de CDT, que permite, además de un despliegue de aparatos reducido, periodos de servicio elevados y costes de funcionamiento reducidos.

## Ejemplos

### Ejemplo 1 (no según la invención):

Concentración de una disolución, que contenía un 50% en peso de CDT, en un evaporador de película descendente. La instalación estaba equipada con un tubo de evaporador de 25\*2\*3000 mm (superficie de transmisión de calor de aproximadamente 0,2 m<sup>2</sup>). La presión en la cámara de vapor se ajustó a 200 mbar. La cantidad de entrada ascendía a 4 kg de producto/h. La temperatura de entrada del aceite portador térmico utilizado ascendía a aproximadamente 190°C. La tasa de evaporación conseguida al principio del ensayo ascendía a aproximadamente el 90%, ajustándose con ello una pérdida global de producto de valor en el resto líquido del 1% en peso (con respecto a la cantidad de producto de valor en la entrada). En el transcurso del ensayo debió elevarse la temperatura de entrada del aceite portador térmico en varias etapas hasta 220°C, para mantener aproximadamente constante la tasa de evaporación. El ensayo tuvo que interrumpirse tras 3 días de duración. Se produjo una deposición intensa e irreversible en el tubo de evaporador.

### Ejemplo 2 (según la invención):

Concentración de una disolución, que contenía un 50% en peso de CDT, en una instalación de evaporadores de tubo en espiral según la figura. La instalación estaba equipada con una espiral de vidrio (l= 6 m, diámetro interno 7 mm, superficie de transmisión de calor de aproximadamente 0,19 m<sup>2</sup>). La presión en la cámara de vapor se ajustó a 200 mbar. La cantidad de entrada ascendía a 8 kg de producto/h. La temperatura de calentamiento en el precalentador ascendía a 220°C, en el tubo en espiral 220°C. La tasa de evaporación conseguida ascendía al 90%, ajustándose con ello una pérdida global de producto de valor en el resto líquido del 0,8% en peso (con respecto a la cantidad de CDT en la entrada). No pudo observarse una deposición irreversible en las superficies calientes tampoco tras varios días de tiempo de funcionamiento.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la obtención de ciclododecatrieno (CDT) a partir de una disolución que contiene CDT y compuestos de alto punto de ebullición como catalizador desactivado y polímeros, caracterizado porque se suministra la disolución a un precalentador y se calienta, a continuación se reduce su presión a través de un dispositivo de mantenimiento de la presión y se suministra la mezcla de dos fases obtenida a un evaporador de tubo en espiral y allí se reduce el contenido en CDT de la fase líquida mediante una evaporación parcial y se evacua un flujo de producto gaseoso con una concentración aumentada de CDT.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en una única pasada a través del evaporador de tubo en espiral se reduce el porcentaje de CDT en la fase líquida hasta un contenido inferior al 5% en peso de CDT.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en una única pasada a través del evaporador de tubo en espiral se reduce el porcentaje de CDT en la fase líquida hasta un contenido inferior al 0,5% en peso de CDT.
- 15 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque una parte del flujo líquido extraído del evaporador de tubo en espiral se suministra de nuevo al evaporador de tubo en espiral para una evaporación adicional.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en el evaporador de tubo en espiral se utilizan válvulas o estranguladores para un mezclado más intenso de la fase líquida.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque después del dispositivo de reducción de la presión se añade un gas de separación.
- 20 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en el evaporador de tubo en espiral se utiliza un tubo dotado de nervios internos y/o externos.
8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el evaporador de tubo en espiral se equipa por dentro con un malla de alambre.
- 25 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el flujo de dos fases evacuado del evaporador de tubo en espiral se alimenta a un separador de vapor dispuesto aguas abajo y se hace funcionar el separador de vapor a una presión de desde 1 hasta 400 mbar.
10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el flujo de dos fases evacuado del evaporador de tubo en espiral se alimenta a un separador de vapor dispuesto aguas abajo y se hace funcionar el separador de vapor a una presión de desde 1 hasta 200 mbar.
- 30 11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el flujo gaseoso evacuado del evaporador de tubo en espiral se condensa parcial o completamente en un condensador.
12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque dos o más evaporadores de tubo en espiral se conectan uno detrás de otro para dar una cascada de evaporadores y se evapora gradualmente el producto que entra en la cascada de evaporadores.
- 35 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la cascada de evaporadores se hace funcionar a diferentes presiones.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la cascada de evaporadores se hace funcionar con integración térmica.

Figura 1

