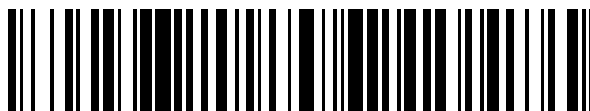


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 883**

51 Int. Cl.:

C07C 319/18 (2006.01)

C07C 323/22 (2006.01)

C07C 45/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.06.2013 PCT/EP2013/062206**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2014 WO14001093**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2013 E 13728200 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 2867203**

54 Título: **Procedimiento integrado para la obtención de acroleína y 3-metilmercaptopropionaldehído**

30 Prioridad:

27.06.2012 EP 12173892

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

04.04.2017

73 Titular/es:

**EVONIK INDUSTRIES AG (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**ZACCHI, PABLO;
FINKELDEI, CASPAR-HEINRICH y
KÖRFER, MARTIN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 607 883 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 integrado para la obtención de acroleína y 3-metilmercaptopropionaldehído

El 4-tiopentanal (3-(metiltio)propionaldehído, 3-metilmercaptopropionaldehído), en este caso denominada MMP, es una sustancia que se emplea principalmente como un material de partida para la síntesis química del aminoácido D,L-metionina, o el denominado análogo hidroxilo de metionina (ácido 2-hidroxi-4-(metiltio)butírico). La vía común para la obtención de MMP es la reacción entre metilmercaptano (MC) y acroleína (AC). El proceso de acroleína básico, que se basa en la oxidación parcial de propileno, es conocido por la bibliografía (véase Arntz, D., Fischer, A., Höpp, M., Jacobi, S., Sauer, J., Ohara, T., Sato, T., Shimizu, N., Schwind, H., Acrolein and Methacrolein, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, editorial Wiley-VCH, 2007, v.a. páginas 7 - 9), y está constituido principalmente por un paso de reacción, un paso de extinción/separación de productos secundarios, y un paso de absorción/destilación. Para purificar de modo subsiguiente el producto (por ejemplo la eliminación de compuestos volátiles, como acetaldehído), se pueden aplicar uno o varios pasos de destilación adicionales. La reacción de oxidación parcial se lleva a cabo generalmente en un reactor de lecho fijo refrigerado en medio salino a temperaturas de operación de 300 a 400°C. El reactor está equipado con tubos, que están cargados con un catalizador en forma de partículas, y se mantiene a las temperaturas necesarias mediante circulación de sal líquida, que se enfría generalmente a continuación en un cambiador de calor mediante generación de vapor. Las corrientes de alimentación de propileno y aire se diluyen normalmente con gases diluyentes inertes, como nitrógeno, vapor de agua, dióxido de carbono, o mezclas de los mismos. También pueden ser igualmente parte de la mezcla hidrocarburos que no muestran una reacción digna de mención sobre el catalizador en las condiciones de reacción normales, como el hidrocarburo saturado propano. La dilución de la mezcla se lleva a cabo para moderar las temperaturas pico en la carga de catalizador, y minimizar el riesgo de formación de mezclas explosivas. El reactor está equipado normalmente con una etapa de refrigeración subsiguiente (el medio refrigerante es generalmente una sal líquida), en la que se reduce la temperatura de la mezcla gaseosa a 200-280°C antes de que ésta entre en la etapa de extinción de la primera columna. En este paso de procedimiento subsiguiente, la mezcla se pone en contacto con agua para obtener una rápida reducción de temperatura. En este punto tiene lugar en su mayor parte también la condensación del agua generada durante la reacción de oxidación, así como del agua que se añade (eventualmente) como agente diluyente a la mezcla de alimentación de reacción. Tras la zona de extinción de la columna, el gas rico en acroleína circula hacia arriba en la columna, y entra en contacto con una corriente de agua descendente, que tiene por misión eliminar productos secundarios no deseados, principalmente ácido acrílico y ácido acético, y otras impurezas. La película de agua descendente procede de la condensación de agua en la parte superior de la columna, que se hace funcionar a temperaturas de 8 a 25°C, preferentemente de 10 a 20°C. En caso dado se pueden alimentar corrientes de agua adicionales a la parte superior de la columna para obtener una proporción líquido respecto a gas más conveniente. Los productos secundarios separados abandonan la columna junto con el agua condensada a través de la cola, y se descontaminan mediante agentes térmicos o biológicos, después de haber atravesado la columna de rectificación, para reducir en lo posible el contenido en acroleína de esta corriente. La acroleína se separa de la corriente gaseosa que abandona la parte superior de la primera columna, en una etapa de procesado subsiguiente, mediante absorción en un medio apropiado (normalmente una disolución acuosa). El líquido obtenido en el fondo de la instalación, generalmente una columna de absorción, se alimenta a una columna de destilación, en la que se separa la acroleína de bajo punto de ebullición del medio de absorción de punto de ebullición elevado, y se recircula en forma líquida. Si se emplea agua como medio de absorción, se obtiene un producto próximo a la concentración azeotrópica como producto de cabeza. La impurificación principal que está presente es acetaldehído, mientras que otros productos secundarios de reacción se pueden encontrar en cantidades muy reducidas o en trazas. La acroleína se puede transportar en esta forma a tanques de almacenaje, o elaborar de modo subsiguiente para aumentar su pureza mediante reducción del contenido de productos secundarios acompañantes. Teniendo en cuenta su bajo contenido en oxígeno, el gas pobre en acroleína no condensable, que abandona el paso de absorción a través de la parte superior de la columna, se puede reciclar al menos parcialmente en el reactor como fuente de material inerte. El gas pobre en acroleína remanente se conduce normalmente a una unidad de combustión para su evacuación, o bien descontaminación. La reacción de oxidación parcial no se lleva a cabo generalmente hasta la transformación completa de la alimentación de propileno, para obtener rendimientos en acroleína lo más elevados posible. El propileno no transformado en la etapa de reacción recorre el paso de extinción/separación de productos secundarios y abandona el absorbedor a través de la cabeza junto con los demás gases no condensables. Mediante el empleo de una fracción de estos gases pobres en acroleína como medio diluyente para la mezcla de reacción se consigue también el efecto positivo de devolver una fracción de propileno no transformado a la etapa de reacción. De este modo, la transformación total de este material crudo aumenta en las condiciones de reacción más apropiadas, lo que conduce a un rendimiento total en acroleína más elevado. Acroleína es una sustancia muy tóxica, altamente inflamable, muy reactiva, que presenta una gran tendencia a reacciones de polimerización altamente exotérmicas. Por este motivo citado en último lugar se añade un estabilizador contra polimerización radicalaria en varias etapas en el proceso y antes del almacenamiento. Para reducir especialmente los riesgos de seguridad en relación con el almacenamiento de acroleína, se han propuesto varios conceptos de producción/purificación alternativos. Ya que la utilización principal de acroleína es la producción de MMP, los conceptos comprenden generalmente la reacción de acroleína para dar MMP sin un almacenamiento intermedio digno de mención. Por ejemplo, el documento US 7531066 describe un proceso similar al descrito anteriormente por defecto, con la excepción de que, en lugar de la obtención de acroleína

en forma líquida como producto de cabeza del paso de destilación, se lleva a cabo una condensación parcial, y la acroleína gaseosa remanente se hace reaccionar directamente con metilmercaptano líquido o gaseoso en presencia de un catalizador para dar MMP.

5 El documento US 5352837 (o bien WO94/29254) y el documento US 5744647 describen un proceso para la producción de MMP, en el que se produce primeramente acroleína mediante la oxidación parcial de propileno o propano en una unidad de reacción, a continuación se enfrían los gases de reacción para separar agua y productos secundarios, y la corriente gaseosa remanente, que contiene principalmente componentes no condensables y acroleína, se pone en contacto con MMP líquido en el paso de proceso subsiguiente para mantener la acroleína en la fase líquida y hacer reaccionar en este mismo medio la acroleína con metilmercaptano en presencia de un catalizador para la formación de MMP. En comparación con el proceso de acroleína convencional, el procedimiento descrito en los documentos US 5352837 y US 5744647 ofrece la ventaja de que la acroleína líquida no se debe aislar ni almacenar como intermedio. Sin embargo, el procedimiento está caracterizado por que no posee una recirculación parcial de gases pobres en oxígeno, que abandonan el paso de absorción de acroleína. El material inerte necesario para la dilución de la mezcla de reacción, antes de entrar en el reactor, es vapor de agua (vapor) en este caso. Estas grandes cantidades de vapor de agua, que se alimentan al reactor, se condensan en el paso de extinción, y abandonan el proceso junto con los productos secundarios ácidos (principalmente ácido acrílico y acético). En comparación con el proceso de acroleína convencional descrito anteriormente, este proceso trae consigo el inconveniente de traer consigo costes de tratamiento/evacuación de aguas residuales sensiblemente más elevados. Además, los rendimientos en acroleína totales, basados en el hidrocarburo alimentado al proceso, son generalmente menores en comparación con el procedimiento estándar. Como ya se ha mencionado, la reacción para la consecución de buenos rendimientos en acroleína no se realiza normalmente hasta la transformación completa de propileno alimentado. Tasas de transformación de propileno más elevadas que el intervalo óptimo para el catalizador empleado proporcionan fracciones más elevadas de productos secundarios. Como ya se ha mencionado, en el procedimiento de producción de acroleína convencional, una fracción de propileno no transformado se devuelve al paso de reacción como componente de los gases pobres en oxígeno con el fin de diluir la mezcla de gas de alimentación. La recirculación de una fracción de hidrocarburo alimentado de vuelta al reactor con la corriente de gas de recirculación posibilita un funcionamiento próximo a la transformación óptima de único paso, o bien de un ciclo, para maximizar el rendimiento en acroleína, mientras que, simultáneamente, la transformación de hidrocarburo total de esta costosa substancia de partida aumenta en comparación con una unidad de paso único. Una deficiencia de esta corriente de reciclaje significa, con otras palabras, que el proceso descrito en el documento US 5352837 (o bien WO94/29254) y el documento US 5744647 posee una menor eficiencia de substancia de partida (menos acroleína – o MMP – por unidad de hidrocarburo alimentada) que el proceso de producción de acroleína convencional. El empleo de vapor de agua como fuente gaseosa inerte en los procesos descritos en último lugar podría resultar de la oposición a reciclar de vuelta al reactor el gas pobre en oxígeno, que abandona la etapa de absorción, ya que este gas contiene determinadas cantidades de compuestos que contienen azufre, que influirían negativamente sobre el catalizador de acroleína heterogéneo, se podrían acumular en el sistema o podrían formar productos secundarios no deseados, lo que traería consigo inconvenientes considerables.

El documento US4225516, o bien DE2627430 describe un procedimiento para la obtención de MMP en el que, según los ejemplos, se alimenta un gas de reacción que contiene un 48,2 % en moles de agua, un 41,6 % en moles de N₂, un 5,55 % en moles de acroleína y un 0,65 % en moles de ácido acrílico, en una unidad de eliminación de ácido acrílico, a continuación se enfría a aproximadamente 0°C para eliminar agua, y después se hace pasar a través de una unidad de absorción en la que se absorbe la acroleína en MMP. El MMP entra en la parte superior de la columna a temperaturas de aproximadamente -10°C. La mezcla de MMP y acroleína obtenida en la cola de la columna se conduce a través de un reactor, en el que la acroleína reacciona con metilmercaptano en presencia de un catalizador. El metilmercaptano se añade continuamente al reactor en este proceso. Los gases que abandonan la unidad de absorción se alimentan a la unidad de combustión. La presencia de grandes cantidades de agua en la mezcla de reacción, que entra en la etapa de purificación del proceso, indica que la fuente de material inerte para la reacción de acroleína es vapor de agua. Al igual que en el procedimiento descrito en el documento US 5352837 y el documento US 5744647, la cantidad de elevada de agua que se alimenta al reactor, en comparación con el proceso de producción de acroleína estándar, conduce a mayores cantidades de aguas residuales, y por consiguiente a costes de tratamiento/eliminación más elevados. Además, ya que no se devuelve propileno no transformado al reactor, el rendimiento en acroleína total a base de hidrocarburo alimentado es generalmente más reducido que en el proceso estándar. Esto conduce a un consumo específico más elevado de hidrocarburo alimentado (propileno/propano) por acroleína generado (o MMP), lo que es un gran inconveniente de este procedimiento.

55 El documento DE-102010064250.9 describe un procedimiento para la producción de MMP, en el que la acroleína, que se genera mediante la oxidación parcial de propileno de la fase gaseosa, atraviesa en primer lugar un paso de extinción/separación de productos secundarios, después se absorbe en MMP, y reacciona con metilmercaptano libre o con metilmercaptano liberado a partir de 3-metilmercaptopropionaldehído/metilmercaptano-hemioacetil (=MMP/MC-hemioacetil, de MC+MMP), formado como producto intermedio, para dar MMP. Esta reacción hace uso de metilmercaptano, que contiene impurezas relativamente elevadas (dimetilsulfuro, dimetiléter), y de un catalizador homogéneo o heterogéneo para la reacción de MMP. En este proceso, el material inerte alimentado al reactor está constituido por una mezcla de nitrógeno, dióxido de carbono, y cantidades reducidas de vapor de agua. En

comparación con los procesos bajo empleo de vapor de agua como fuente principal de gas inerte, como se describe anteriormente, este proceso tiene la ventaja de generar cantidades de agua residual líquida sensiblemente más reducidas, pero el inconveniente de una mayor corriente de gas de escape, que incluye igualmente compuestos orgánicos que contienen azufre. La cantidad de gas de escape es también mucho más elevada en comparación con el proceso de acroleína estándar. Además, ya que no se da una recirculación de propileno al paso de reacción, esta invención presenta una utilización de propileno menor, y con ella una cantidad más reducida de acroleína generada (o MMP) por unidad molar de hidrocarburo alimentado en comparación con el proceso de acroleína estándar.

Por lo tanto, era tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento integrado para la obtención de acroleína mediante oxidación catalítica en fase gaseosa de propileno con gas que contiene oxígeno, y reacción adicional de la acroleína generada con metilmercaptano para dar MMP, que no presentara en lo posible, o presentar solo en un alcance reducido los inconvenientes de procedimientos conocidos. En especial, el procedimiento según la invención debía funcionar con la mayor eficiencia energética posible en el caso de rendimientos en acroleína, o bien MMP, lo más elevados posible, es decir, debía presentar consumos en energía, o bien vapor, lo más reducidos posible, y corrientes de desechos lo más reducidas posible, pero garantizar simultáneamente la obtención de acroleína en rendimiento lo más elevado posible, referido a las cantidades de propileno empleadas, y por consiguiente MMP de pureza lo más elevada posible, y en el mayor rendimiento posible.

Según la invención, este problema se soluciona mediante un procedimiento para la obtención de MMP a partir de acroleína y metilmercaptano según la opción de proceso 1, en el que se llevan a cabo sucesivamente los siguientes pasos:

- 20 A) oxidación en fase gaseosa de propileno con ayuda de aire en un catalizador heterogéneo en presencia de un gas diluyente,
- B) recogida de la corriente gaseosa que contiene acroleína de A) en una etapa de extinción para la separación de productos secundarios, como por ejemplo ácido acrílico, ácido acético, formaldehído, o bien sus productos sucesivos,
- 25 C) recuperación de fracciones de acroleína restantes del líquido presente en la parte inferior como etapa de extinción B) mediante rectificación, en especial a partir de una corriente de líquido allí extraída,
- D) (tras separación de la corriente gaseosa que contiene acroleína en al menos dos corrientes) recogida de una primera parte de corriente gaseosa que contiene acroleína a partir de la etapa de extinción B) en una etapa de absorción en presencia de agua para la obtención de una disolución acuosa de acroleína,
- 30 D1) recirculación al menos parcial del gas no condensable de D) como gas de dilución, o bien de inertización, en la etapa de reacción A),
- E) separación por destilación de acroleína de la disolución acuosa de acroleína de D) en una etapa de destilación,
- E1) condensación del destilado que contiene acroleína de E) y alimentación del destilado a una etapa de reacción F),
- 35 así como alimentación de otra parte de la corriente gaseosa que contiene acroleína de la etapa de extinción B) directamente a la etapa de reacción F) para la reacción con metilmercaptano en presencia de MMP y/o MMP/MC-hemitiocetal.

Frente al procedimiento estándar convencional (configuración A) v.a., tal procedimiento (configuración B/opción de proceso 1) tiene la ventaja de posibilitar una cantidad de agua residual claramente más reducida, con reducción simultáneamente evidente del consumo en agua desmineralizada, y una clara reducción del consumo en vapor, así como de la energía de refrigeración en forma de agua de torre de refrigeración o agua refrigerada (tabla 1), con aproximadamente los mismos rendimientos en acroleína y aproximadamente la misma cantidad de gases de escape. Además, en este caso se debe manejar la acumulación, o bien el almacenamiento de acroleína líquida, lo que ofrece una ventaja considerable respecto a costes de inversión más reducidos y a la evitación de almacenamiento de material peligroso. En comparación con el documento DE102010064250.9, esta invención tiene además la ventaja de rendimientos en acroleína superiores con menor consumo de agua de torre de refrigeración, y cantidades de gas de escape sensiblemente menores, y costes de tratamiento de gas de escape sensiblemente menores de modo correspondiente. En especial es ventajoso que el procedimiento según la invención posibilite generar y utilizar una corriente propia de gas de dilución, o bien de inertización, a partir de la etapa de absorción D, y mantener reducido de este modo el consumo en gas de inertización adicional, como nitrógeno, vapor u otros gases inertes, como por ejemplo metano, gas natural o propano. Los gases inertes en este contexto son gases que no reaccionan en las habituales condiciones de producción en el catalizador. Según la invención, la tarea citada anteriormente se soluciona también mediante un procedimiento para la obtención de MMP a partir de acroleína y metilmercaptano

según la opción de proceso 2, en el que se llevan a cabo sucesivamente los siguientes pasos

A) oxidación en fase gaseosa de propileno con ayuda de aire en un catalizador heterogéneo en presencia de un gas diluyente en una primera unidad de reacción,

5 A1) oxidación en fase gaseosa de propileno simultánea con ayuda de aire en un catalizador heterogéneo en presencia de un gas diluyente en una unidad de reacción adicional,

B) recogida de la corriente gaseosa que contiene acroleína de A) en una etapa de extinción para la separación de productos secundarios, como por ejemplo ácido acrílico, ácido acético, formaldehído, o bien sus productos sucesivos,

10 B1) recogida de la corriente gaseosa que contiene acroleína de A1) en una etapa de extinción paralela para la correspondiente separación de productos secundarios,

C) recuperación de fracciones de acroleína restantes del líquido presente en la parte inferior como etapa de extinción B) mediante rectificación, en especial a partir de una corriente de líquido allí extraída,

D) recogida de al menos una parte de la corriente gaseosa que contiene acroleína a partir de la etapa de extinción B) en una etapa de absorción en presencia de agua para la obtención de una disolución acuosa de acroleína,

15 D1) recirculación al menos parcial del gas no condensable de D), que contiene también propileno aún no transformado, como gas de dilución, o bien de inertización, en la etapa de reacción A) de A1),

E) separación por destilación de acroleína de la disolución acuosa de acroleína de D) en una etapa de destilación,

E1) condensación del destilado que contiene acroleína de E) y alimentación del destilado a una etapa de reacción F),

20 así como alimentación de la corriente gaseosa que contiene acroleína de la etapa de extinción B1 directamente a la etapa de reacción F) para la reacción con metilmercaptano en presencia de MMP y/o MMP/MC-hemioacetil.

Frente al procedimiento estándar convencional (configuración A), análogamente a la opción de proceso 1 v.a., tal procedimiento (según configuración C/opción de proceso 2) tiene la ventaja de posibilitar una cantidad algo menor de agua residual, con reducción simultáneamente evidente del consumo en agua desmineralizada, y una clara
 25 reducción del consumo en vapor, así como de la energía de refrigeración en forma de agua refrigerada (tabla 1), en el caso de aproximadamente los mismos rendimientos de acroleína y aproximadamente la misma cantidad de gases de escape. En este caso se maneja igualmente la acumulación, o bien el almacenamiento de acroleína líquida, lo que ofrece una ventaja considerable respecto a menores costes de inversión y a la evitación de almacenamiento de material peligroso. Además se ofrece la ventaja de integrar las prioridades del procedimiento del documento
 30 DE102010064250.9, en especial la reacción directa rápida y eficiente de acroleína gaseosa con MC para dar MMP, y en este caso simultáneamente un ahorro en el consumo de corriente frente al documento DE102010064250.9 (configuración de proceso D). En comparación con el documento DE102010064250.9, la opción de proceso 2 según la invención, análogamente a la opción de proceso 1, tiene también la ventaja de rendimientos en acroleína más
 35 elevados y cantidades de gas de escape sensiblemente menores, y costes de tratamiento de gas de escape correspondientemente menores. Es igualmente ventajoso que el procedimiento según la invención posibilita generar y utilizar una corriente propia de gas de dilución, o bien inertización, a partir de la etapa de absorción D, y mantener reducido de este modo el consumo en gas de inertización adicional, como nitrógeno, vapor u otros gases inertes, como por ejemplo metano, gas natural o propano. Un procedimiento se caracteriza preferentemente por que se
 40 llevan a cabo respectivamente paso A), o bien paso A1), en un reactor de haz de tubos, cuyos tubos comprenden el catalizador. En el reactor de haz de tubos se efectúa entonces la reacción de oxidación parcial para dar acroleína. En lugar de un único reactor de haz de tubos se puede accionar también varios reactores paralelamente. Esto posibilita un rendimiento espacio/tiempo máximo. En este caso se emplea preferentemente un baño salino para la refrigeración del reactor de haz de tubos, ya que aquí se puede controlar la temperatura de modo muy fiable. El
 45 baño salino se mantiene preferentemente a una temperatura de 300 a 400°C, para garantizar la mejor conversión y selectividad posible. La presión que se ajusta en este caso va típicamente de 1,3 a 3 bara. Por lo tanto, los gases alimentados aire, gas diluyente propileno y vapor, se deben llevar previamente al nivel de presión necesario a través de una etapa de compresión. Además, el procedimiento se lleva a cabo preferentemente de modo que la corriente gaseosa que contiene acroleína de A), o bien de A1), llega al correspondiente paso B), o bien B1), con una
 50 temperatura de 200-280°C respectivamente. El enfriamiento necesario del gas se efectúa ventajosamente con ayuda de una etapa de refrigeración subsiguiente. En el tercio superior de la respectiva columna de extinción B, o bien B1, se evacúa preferentemente una corriente parcial de condensado allí presente en cada caso, y se alimenta a la cabeza de la respectiva columna B, o bien B1 (trasiego superior), en caso dado tras enfriamiento, preferentemente a < 20°C. En el camino hacia la parte superior de la columna, el gas de reacción se pone en contacto con una

corriente de agua que fluye en contracorriente, que reduce adicionalmente la cantidad de productos secundarios de la corriente gaseosa. La corriente gaseosa procede de la condensación, que se lleva a cabo durante el enfriamiento adicional del gas de reacción a $< 20^{\circ}\text{C}$ en la sección superior de la columna (trasiego superior).

5 En la cola de la respectiva columna de extinción B, o bien B1, se evacúa preferentemente una corriente parcial de líquido allí condensado en cada caso, y tras enfriamiento se alimenta de nuevo al tercio inferior de la respectiva columna B, o bien B1 (trasiego inferior). Una gran fracción de productos secundarios, principalmente ácido acrílico y acético, se mantienen en el líquido condensado, y en este caso abandonan la columna de extinción a través de la cola. Mediante la circulación simultánea de líquido por medio de un sistema de trasiego y refrigeración externa, el líquido se utiliza simultáneamente como medio refrigerante para la extinción del gas de reacción (trasiego inferior).

10 La corriente de líquido que abandona la columna de extinción en este caso se bombea preferentemente a la parte superior de una columna de rectificación (C), en la que se recupera una gran fracción de acroleína restante disuelta. El líquido restante se alimenta entonces, por ejemplo a una etapa de oxidación térmica o una unidad de tratamiento biológica, para su eliminación. Para el aumento del rendimiento, las fracciones de acroleína restante recuperadas se devuelven preferentemente del paso C) al paso B). La etapa de absorción D se realiza preferentemente a temperaturas de 1 a 25°C , de modo especialmente preferente de 3 a 15°C , para garantizar una absorción de acroleína lo más completa posible. La etapa de destilación E se realiza preferentemente a una presión de 0,4 a 1,2 bar (bar absoluto), y a las temperaturas que se ajustan en este caso, por ejemplo de típicamente 25 a 65°C en la cabeza de la columna. De este modo se asegura obtener una mezcla rica en acroleína con agua próxima a la composición azeotrópica a través de la parte superior de la columna, y una corriente de agua casi exenta de acroleína a través del fondo de la columna. Por lo demás es preferente devolver el producto de cola exento de acroleína que contiene agua de la destilación a la etapa de absorción D, para necesitar en la misma la menor cantidad posible de agua adicional, reduciéndose simultáneamente las cargas de agua residual. Para el paso de reacción F de adición 1,4 de metilmercaptano a acroleína se emplea preferentemente un catalizador que contiene bases, de modo especialmente preferente una amina, de modo muy especialmente preferente en mezcla con un ácido. Esto garantiza una tasa de conversión elevada y una selectividad elevada de formación de MMP. El catalizador actúa como catalizador homogéneo debido a su solubilidad, generalmente buena. En este caso se emplea preferentemente un exceso menor, de aproximadamente 1,005 mol de metilmercaptano/mol de acroleína), que garantiza una conversión de acroleína elevada. Como base se emplea preferentemente una amina N-heterocíclica, en caso dado substituida, o una amina de la fórmula NR₁R₂R₃, siendo R₁, R₂ y R₃ iguales o diferentes, y significando, independientemente entre sí, H, C₁ a C₁₄-alquilo, o C₇ a C₁₄ aralquilo, con la condición de que, si R₁, R₂ o R₃ son iguales a H, los otros dos restos respectivos deben ser diferentes a H. Bases especialmente apropiadas son, a modo de ejemplo, piridina, piridina alquilsubstituida, preferentemente picolina o lutidina, trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, tridecilamina, tridodecilamina o dimetilbencilamina. Ácidos especialmente apropiados son ácidos minerales, preferentemente ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico, o ácidos orgánicos, preferentemente ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido láctico, ácido succínico, ácido tartárico o ácido cítrico. La reacción en la etapa de reacción F se realiza preferentemente a una presión de 1,0 a 2,5 bara, y a temperaturas de 50 a 100°C , preferentemente a 60 hasta 90°C , de modo muy especialmente preferente a 75 - 85°C . Además es preferente que la parte adicional de corriente gaseosa que contiene acroleína de la etapa de extinción B), que se conduce directamente a la etapa de reacción F), corresponda a una cantidad de 30-70 % en peso, preferentemente 40-60 % en peso, y de modo muy especialmente preferente de 45-55 % en peso, en especial de aproximadamente 50 % en peso de la cantidad total de gas que contiene acroleína de B). De este modo se posibilitan consumos especialmente reducidos en energía de refrigeración, o bien de vapor, en comparación con el procedimiento de producción estándar (configuración A en la tabla 1). Mediante el control de reacción según la invención, en especial el empleo simultáneo de fracciones de acroleína líquidas y gaseosas, se alcanza un rendimiento en MMP más elevado que en el procedimiento según el documento DE 10 2010 064 250.9; lo que es una gran ventaja adicional en el procedimiento a escala industrial. Es decir, también es especialmente preferente un procedimiento según la opción de proceso 1, que está caracterizado por que la oxidación en fases gaseosa de propileno en el paso A se realiza en al menos un reactor adicional (A1). Además, también es especialmente preferente un procedimiento según la opción de proceso 1, que está caracterizado por que la recogida de la corriente gaseosa que contiene acroleína de A1 para la separación de productos secundarios se efectúa en una etapa de extinción B1 adicional. En esta variación, el procedimiento subsiguiente se desarrolla según la opción de proceso 2.

Las ventajas importantes del procedimiento según la invención (configuración B, C, tab. 1) se representan de manera sinóptica como sigue:

55 - en comparación con el proceso standard de acroleína/MMP (configuración A, tab. 1):

o sin almacenaje de acroleína

o aproximadamente un 50 % menos de consumo de vapor

o aproximadamente un 50 % menos de consumo de agua desmineralizada

o menor consumo de energía de refrigeración

o cantidad de gas de escape similar, pero que contiene ahora trazas de compuestos que comprenden azufre (convenientemente eliminables)

- en comparación con inertización de MMP/vapor (configuración E, tab. 1):

5 o cantidad de agua residual menor en más de un 50 %

o consumo en vapor casi un 40 % menor

o rendimientos en acroleína más elevados

o cantidades menores de gas de escape (con compuestos que contienen azufre)

- en comparación con el documento DE 10 2010 064 250.9 (MMP-Kombi, configuración D, tab.1)

10 o cantidades de gas de escape aproximadamente un 50 % menores (con compuestos que contienen azufre (convenientemente eliminables))

o consumo de vapor más elevado en el proceso

o rendimiento en acroleína más elevado

o consumo en corriente más reducido

15 o no es necesaria una fuente externa de gas de dilución/inertización

Descripción de la opción de proceso 1 según la figura 1

En una forma preferente de la invención (véase la figura 1 correspondiente a la opción de proceso 1), el hidrocarburo gaseoso (3), preferentemente propileno, se alimenta junto con aire ambiental comprimido (1), cantidades reducidas de vapor de agua (2) y un gas de reciclaje pobre en oxígeno a un reactor de haz de tubos, en el que se efectúa la reacción de oxidación parcial para dar acroleína. En lugar de un reactor de haz de tubos, también se pueden accionar varios reactores en paralelo, en cada caso preferentemente con líneas de alimentación separadas de propileno, aire y vapor de agua (en este caso designadas con 3A, 1A, o bien 2A). Además de acroleína se forman productos secundarios, como ácido acrílico, ácido acético, formaldehído, acetaldehído, dióxido de carbono, monóxido de carbono, y cantidades reducidas de otros compuestos en el paso de reacción. La temperatura de la sal refrigerante se mantiene a 300 hasta 400°C. Tras la zona de reacción, la mezcla gaseosa se enfría preferentemente en un refrigerante subsiguiente integrado, que está refrigerado con agua, o preferentemente refrigerado con medio salino, y entra en la primera columna (columna de extinción B). Como en el proceso de acroleína convencional descrito anteriormente, en esta parte de la instalación se pone en contacto la mezcla gaseosa con grandes cantidades de agua, para enfriar adicionalmente los gases calientes. La mayor parte de vapor de agua contenido en la mezcla, que resulta principalmente como producto secundario de las reacciones de oxidación, se condensa en esta etapa del proceso. Una gran fracción de productos secundarios, principalmente ácido acrílico y acético, se mantienen en el líquido condensado y abandonan la columna de extinción B a través de la cola. Este líquido se hace circular igualmente por medio de un sistema de trasiego, y se utiliza de este modo como medio refrigerante para la extinción del gas de reacción (trasiego inferior). En el camino hacia la parte superior de la columna, el gas de reacción se pone en contacto con una corriente acuosa que fluye en contracorriente, que reduce adicionalmente la cantidad de productos secundarios de la corriente gaseosa. La corriente de agua procede de la condensación, que tiene lugar durante la refrigeración subsiguiente del gas de reacción a < 20°C en la sección superior de la columna (trasiego superior). La corriente de líquido, que abandona la columna de extinción, se bombea a la parte superior de una columna de rectificación (C), en la que se recupera una gran fracción de acroleína disuelta. El líquido restante se alimenta entonces, por ejemplo, a una etapa de oxidación térmica o una unidad de tratamiento biológica para su eliminación. El gas rico en acroleína de la parte superior de la columna (B) se divide en dos corrientes. La primera corriente se alimenta a una columna de absorción (D), en la que se absorbe la acroleína en una corriente de líquido, que contiene principalmente agua. La cantidad de gas que circula a través de esta columna se limita mediante la cantidad necesaria de gas de reciclaje para el/los reactor(es), considerando el hecho de que el gas pobre en acroleína, que abandona la columna, se carga completamente en el/los reactor(es) tras una etapa de compresión. La corriente de agua rica en acroleína en la cabeza de la columna D se alimenta a una columna de destilación (E), en la que la acroleína se destila preferentemente bajo condiciones de vacío ligeras, para obtener una mezcla

monofásica rica en acroleína con agua a través de la parte superior de la columna, y una corriente de agua casi exenta en acroleína a través de la cola de la columna. Esta corriente de agua se devuelve parcialmente a la parte superior de la columna de absorción (D), para requerir la menor cantidad de agua adicional, reduciéndose simultáneamente las cargas de aguas residuales. La corriente pasa en este caso por un cambiador de calor, a través del cual se calienta ventajosamente la corriente de alimentación a la columna de destilación E, y una serie adicional de cambiadores de calor, para alcanzar una temperatura final entre 0 y 20°C, preferentemente entre 4 y 12°C. La corriente rica en acroleína obtenida en la parte superior de la columna de destilación E tiene preferentemente una concentración próxima a la composición azeotrópica. La corriente de acroleína gaseosa se condensa y se utiliza parcialmente como reflujo en la columna de destilación. La acroleína condensada restante (5) se carga sin almacenaje intermedio en la cola del reactor F, preferentemente una etapa de absorción reactiva en forma de una columna de absorción reactiva, donde se efectúa una reacción con metilmercaptano bajo formación de MMP. En el circuito de absorción/destilación se alimenta agua desalinizada (10) para evitar la acumulación de productos secundarios de reacción en este circuito. Una corriente de purga (11) de este circuito se esclusa de la corriente, que conduce desde la columna de destilación E en dirección a la columna de absorción D. Esta corriente de purga se puede conducir parcialmente al circuito de trasiego superior de la columna de extinción B, para aumentar la proporción de líquido respecto a gas en la parte de la columna media, y conseguir de este modo una mejor separación de productos secundarios. La corriente de purga 11 se puede alimentar también directamente a una etapa de oxidación térmica o a una unidad de tratamiento biológica para la eliminación. La otra fracción del gas rico en acroleína que abandona la columna B se alimenta igualmente al reactor F. En esta parte de la instalación, la acroleína se absorbe primeramente en MMP, y después reacciona con metilmercaptano (6) en presencia de un catalizador homogéneo (7), bajo formación de más MMP (metilmercaptano excedente ~ 1,005 mol/mol) que en el procedimiento según el documento DE 10 2010 064 250.9. Análogamente al sistema descrito en esta solicitud de patente, en este caso el MMP producido se puede extraer de la cola de la columna con una bomba, y después enfriar en dos pasos, en primer lugar con agua de torre de refrigeración (CTW) hasta ~ 35°C, y en segundo lugar con agua refrigerada (CW) a <10°C. El MMP frío entra en la parte superior de la columna de absorción reactiva, y sirve como medio de absorción. Tras la primera, o bien la segunda etapa de refrigeración, una fracción de MMP abandona el proceso como corriente de producto (8). Un segundo trasiego bajo empleo de MMP se alimenta en la sección media de la columna. Las bajas temperaturas que se aplican en la parte superior de la columna de absorción reactiva contribuyen a una reducción de pérdidas de acroleína, metilmercaptano y MMP. El gas de escape que abandona la columna se puede eliminar, por ejemplo, en una etapa de oxidación térmica. Ante el reactor entra en el sistema la corriente de acroleína gaseosa y/o líquida procedente del condensador de la columna de destilación E.

Todos los cambiadores de calor expuestos en la figura 1 pueden representar también varios cambiadores de calor dispuestos en serie o en paralelo, no empleándose necesariamente los mismos medios refrigerantes.

35 Descripción de la opción de proceso 2 según la figura 2

En otra forma preferente de la invención se realiza un proceso constituido por al menos dos reactores de acroleína separados (fig. 2). El hidrocarburo gaseoso (3), preferentemente propileno, se alimenta junto con aire ambiental comprimido (1), cantidades reducidas de vapor de agua (2) y una corriente de reciclaje pobre en oxígeno, al primer reactor de haz de tubos (A), en el que tiene lugar la reacción de oxidación parcial a acroleína. Como se describe anteriormente en la figura 1, en la primera columna (B) se refrigeran los gases ricos en acroleína y se liberan de una gran fracción de productos secundarios. La mayor fracción de acroleína, que está disuelta en la corriente de agua residual que abandona la columna B, se recupera en la columna de rectificación C. Los gases que abandonan la columna B entran en el absorbedor (D), en el que se absorbe la acroleína en una corriente de líquido que contiene principalmente agua. Como en la opción de proceso 1 de la invención, se destila acroleína en la columna E, y la corriente de producto líquido se alimenta inmediatamente al reactor F (etapa de absorción reactiva) sin un almacenamiento intermedio. Del gas pobre en acroleína y oxígeno, que abandona la columna D, se recicla solo la fracción que es necesaria para la dilución de la mezcla del reactor A alimentada. El gas restante, que contiene propileno no transformado, se alimenta como gas de dilución/inertización a un segundo reactor de acroleína (A1), que está provisto igualmente de una alimentación separada de aire y propileno. El gas que abandona el reactor A1 entra en la columna B1 a través del fondo. B1 está estructurada análogamente a la columna B para el primer reactor. La corriente de agua que abandona la columna B1 se carga en la columna de rectificación C, en la que se recupera una gran fracción de acroleína presente en esta corriente. La corriente de agua que abandona la columna C se elimina mediante agentes térmicos o biológicos. Los gases que abandonan la columna B1 a través de la cabeza se alimentan directamente a la etapa de absorción reactiva F. En esta parte de la instalación, la acroleína se absorbe primeramente en MMP, y después reacciona con metilmercaptano (6) en presencia de un catalizador homogéneo (7), bajo formación de más MMP (metilmercaptano excedente ~ 1,005 mol/mol) análogamente a la forma de realización que se describe en el documento DE 10 2010 064 250.9. La corriente de productos de MMP se representa como corriente 8. Los gases de escape del proceso (9) se cargan en una etapa de oxidación térmica. Análogamente a la configuración de proceso 1, al circuito de absorción/destilación se alimenta agua desalinizada (10) para evitar la acumulación de productos secundarios de reacción en este circuito. Una corriente de purga (11) de este circuito se esclusa de la corriente, que conduce desde la columna E de destilación en dirección a la columna

de absorción D. Esta corriente de purga se puede conducir parcialmente al circuito de trasiego superior de la columna de extinción B, o bien B1, para aumentar la proporción de líquido respecto a gas en la parte de la columna media, y conseguir de este modo una mejor separación de productos secundarios. La corriente de purga 11 se puede alimentar también directamente a una etapa de oxidación térmica o a una unidad de tratamiento biológica para la eliminación.

Comparación entre diversas configuraciones de proceso

A continuación se representan los resultados de una simulación por ordenador a base del programa de simulación Aspen Plus (versión 7.1) de la firma Aspen Technology, Inc. La simulación se basa en modelos NRTL-HOC (modelo Non-Random-Two-Liquid/ecuación de Hayden O'Connell-Gleichung), así como NRTL-RK (modelo Non-Random-Two-Liquid/ecuación de Redlich-Kwong). Los parámetros de interacción binarios necesarios se estimaron en parte a partir de los datos de medición propios, o bien a partir de los datos de medición presentes en la bibliografía/bancos de datos de sustancias. Además, la simulación es validada con ayuda de datos de instalación reales. Para el cálculo de simulación de la etapa de reacción se introdujo en el programa ASPEN un rendimiento en acroleína basado en la sustancia de empleo propileno de un 81,02 %. La conversión de propileno introducida ascendía a un 97,1 %, referido a un paso único en el procedimiento (análogamente a la configuración D, o bien E). Se comparan los resultados de simulación para varias configuraciones de proceso respecto al rendimiento total en acroleína, la transformación de propileno, la cantidad de gas residual y de descargas líquidas, y los valores de consumo de vapor y electricidad. Las configuraciones de proceso se realizan detalladamente como sigue.

Configuración A (ejemplo comparativo 1): ésta corresponde al proceso de producción de acroleína convencional descrito (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, editorial Wiley-VCH, 2007, v.a. páginas 7 - 9), constituido por tres bloques de proceso principal: un paso de reacción que incluye una etapa de compresor para aire, un compresor para gas de reciclaje, una unidad de evaporación de propileno, y al menos un reactor de haz de tubos con refrigerante subsiguiente integrado y generador de vapor, un bloque de proceso para la extinción y una separación de productos secundarios, constituida por al menos una columna, un rectificador de agua residual y la instalación de intercambio de calor y bombeo necesaria; y un paso de proceso de absorción/destilación, constituido por una columna de absorción, una columna de destilación, y la instalación de intercambio de calor y bombeo necesaria. La mayor fracción de medios de absorción es agua desmineralizada. La acroleína se recuperó como producto de cabeza de la columna de destilación con una composición próxima a la composición azeotrópica (acroleína/agua). La impureza principal, que aún estaba siempre presente en el producto, corresponde a acetaldehído. Para las ejecuciones de simulación se ajustó la cantidad de vapor alimentada al horno a 0,19 kg/kg de propileno alimentado. La presión de salida de aire fresco y de compresores de gas de reciclaje se seleccionó con 2,7 bara. La compresión se consideró isentrópica en la simulación (eficiencia isentrópica: 0,65/1,0 eficiencia mecánica). La temperatura del aire fresco en el punto de entrada del compresor se redujo a 30°C. En esta configuración se reutilizó parcialmente como gas de reciclaje el gas pobre en acroleína, que abandona la unidad de absorción, para diluir la mezcla de reacción (gas de dilución, o bien inertización). La fracción restante de gas pobre en acroleína abandona el sistema, y se caracteriza como "gas de escape" en este caso. Existen dos descargas de líquido de la instalación: una que abandona la columna de rectificación del paso extinción y separación de productos secundarios, y una mucho menor, que corresponde a una corriente de purga del paso de absorción/destilación.

Configuración B (ejemplo 1): ésta corresponde a la opción de proceso 1 descrita anteriormente. Análogamente a la configuración A, se ajustó la presión de compresión de las corrientes gaseosas a 2,7 bara, y la cantidad de vapor alimentado a 0,19 kg/kg de propileno alimentado. A tal efecto se consideró concomitantemente una unidad de evaporación de propileno. Todos los demás parámetros del proceso respecto a la presión y la temperatura en las secciones A/A1, B, C, D y E (figura 1) eran idénticos a los de la configuración A. Las corrientes líquidas molares, como las de trasiegos y la fase líquida de absorción, se ajustaron en dependencia de la circulación de gas total a través de las columnas. Además, el número de etapas teóricas de las columnas y la proporción específica de gas de reciclaje/propileno alimentado eran iguales que los empleados en la configuración A. Para los cálculos de simulación se emplearon además las siguientes corrientes: la fracción de corriente de la columna de extinción B en dirección al sistema absorbedor/desorbedor (columna D) ascendía a un 49,51 % en peso, la fracción respecto a absorbedor reactivo (columna F) ascendía a un 50,49 % en peso. En la parte de la instalación reactor F se pone en contacto la corriente gaseosa que contiene acroleína, que procede de la columna de extinción B, con una mezcla de MMP, MC, MMP/MC-hemioacetil y agua. Análogamente a la forma descrita en el documento DE102010064250.9, la acroleína se absorbe en una mezcla líquida, y reacciona en presencia de un catalizador con el MC libre, o con el MC liberado de MC y MMP a partir de la forma de hemioacetil, para formar más MMP. La reacción se efectúa en los elementos de inserción del mismo modo que en el líquido retenido en la cola de la columna. La corriente de acroleína líquida de la columna E (5) se alimenta igualmente a la cola de la columna F.

Configuración C (ejemplo 2): ésta corresponde a la opción de proceso 2 descrita anteriormente (figura 2). Los parámetros de entrada para la simulación respecto a la presión alcanzada a través de los compresores, la proporción de vapor de alimentación, la proporción de gas de reciclaje, el número de etapas teóricas de las columnas, y los demás parámetros de presión y temperatura, que corresponden a las secciones A/A1, B, C, D, E y

F, se mantuvieron respectivamente en el mismo nivel que las configuraciones citadas anteriormente. Las corrientes líquidas molares, como las de trasiegos y la fase líquida de absorción, se adaptaron en dependencia de la corriente gaseosa total. Se consideró concomitantemente una unidad de evaporación de propileno.

5 Configuración D (ejemplo comparativo 2): ésta corresponde al proceso descrito en el documento DE102010064250.9. En contrapartida a los anteriores procesos, o bien procedimientos, esta configuración no usa
ninguna corriente de reciclaje. El material inerte se pone a disposición mediante una fuente externa. El primer bloque
de proceso (reacción) de este sistema está constituido por una etapa de compresor para aire, una unidad de
evaporación de propileno, al menos un reactor de haz de tubos con refrigerante subsiguiente integrado y generador
de vapor, y un compresor para la corriente gaseosa externa interna. Al bloque de reacción sigue un bloque de
10 extinción y separación de productos secundarios análogamente a las columnas representadas, y componentes
periféricos alrededor de las columnas B y C de las anteriores configuraciones. El último bloque de proceso es
análogo a la columna F y sus componentes periféricos, que están presentes ya en las configuraciones B y C. En
este caso se determinó que la corriente de gas inerte procede de una unidad de combustión que quema gas natural
con aire ambiental como oxidante. Este gas de escape tiene presión atmosférica y se enfría antes de la compresión
15 de 160°C a 50°C en un intercambiador de calor accionado con agua de torre de refrigeración. El gas contiene un 4,2
% en moles de O₂ y un 12,1 % en moles de H₂O; el resto corresponde a N₂ y CO₂. La composición de gas de
alimentación en la entrada del reactor, respecto a la concentración de propileno y oxígeno, es comparable a la
empleada en las anteriores configuraciones. Las condiciones de presión y de temperatura en las secciones de
extinción/separación de productos secundarios y absorción/reacción eran las mismas que en las configuraciones B y
20 C. Las corrientes líquidas molares, como las de trasiegos, se adaptaron a las condiciones en las configuraciones B y
C en dependencia de la corriente gaseosa total.

Configuración E (ejemplo comparativo 3): ésta corresponde a un sistema en el que la corriente gaseosa externa
interna de la configuración D se substituye por vapor. Según esto, el bloque de proceso de reacción en esta
25 configuración incluye solo un compresor para el aire, una unidad de evaporación de propileno, y al menos un reactor
de haz de tubos con refrigerante subsiguiente integrado y generador de vapor. Tras el bloque de reacción, los gases
de reacción entran en una columna de extinción/separación de productos secundarios, que es análoga a las
columnas B y C y sus componentes periféricos en las configuraciones previas. La corriente gaseosa purificada se
alimenta al sistema de absorción/reacción en el siguiente paso, análogamente a la columna F en las configuraciones
previas. Ya que en esta configuración no existe ninguna otra corriente gaseosa inerte disponible, en la columna C se
30 empleó nitrógeno como medio de rectificación. Las condiciones de presión y de temperatura en las secciones de
extinción/separación de productos secundarios y absorción/reacción eran las mismas que en las configuraciones B y
C. Las corrientes líquidas se adaptaron en dependencia de las corrientes gaseosas.

Los resultados de los ejemplos de simulación se reúnen en la tabla 1. En comparación con el proceso de producción
de acroleína estándar (configuración A), ambos diseños de proceso según la invención, que se presentaron en este
35 caso (configuración B y C), presentan un rendimiento en acroleína equivalente. El rendimiento en MMP es algo
menor en comparación con el proceso estándar debido a la cantidad mínima de MMP, que abandona el proceso con
el gas de escape. No obstante, debido a la falta de gas de reciclaje, ambas configuraciones con absorción/reacción
directa de la acroleína producida en el MMP (configuraciones D y E) muestran un rendimiento en acroleína y MMP
sensiblemente menor, referido a propileno. Los rendimientos de producto influyen notablemente sobre los costes de
40 producción totales de MMP considerando el precio de propileno, relativamente elevado.

Las configuraciones B y C según la invención presentan también un consumo en vapor menor casi en un 50 % en
comparación con el proceso estándar, y aproximadamente un 30 % menor que la configuración E. La configuración
D no presenta ningún consumo de vapor en absoluto.

También en lo que se refiere al consumo en agua fría, para alcanzar temperaturas <35°C en el lado del producto, la
45 configuración B y C muestran valores más reducidos que la configuración A. Ambas configuraciones sin operación
de destilación (D y E) muestran valores de consumo de agua refrigerada aún más reducidos. También es
significativo que las configuraciones B y C generen cantidades de descargas líquidas y gaseosas similares a las del
proceso comparativo (configuración A). La configuración D por otra parte genera casi la cantidad doble de gas de
escape, mientras que la configuración E proporciona una corriente de agua residual aproximadamente doble, pero
50 con un contenido orgánico mucho menor. En el caso de una descontaminación de estas aguas residuales en una
instalación de combustión, los costes de eliminación de esta variante son claramente más elevados que en todos los
procedimientos aquí representados. Las configuraciones de proceso aquí representadas A a E (incluyendo la opción
de proceso 1 y opción de proceso 2 según la invención), se simularon con ayuda del programa Aspen Plus (versión
7.1) y una simulación validada. La empaquetadura con la misma propiedad físico-química básica se empleó para la
55 simulación de 3 procesos alternativos. Las opciones de proceso 1 y 2 según la invención (simuladas como
configuración B, o bien C) muestran una clara ventaja frente al proceso de producción convencional. Por una parte
se evita el almacenamiento intermedio de grandes volúmenes de acroleína, por otra parte el proceso presenta un
menor consumo en vapor y medios refrigerantes. En comparación con procesos que se basan en la
absorción/reacción de acroleína gaseosa, que hacen uso de gases inertes de una fuente externa, o bien vapor para

ES 2 607 883 T3

la dilución de la mezcla de reacción que entra en el paso de reacción, las opciones de procesado 1 y 2 presentan un rendimiento en producto claramente más elevado y una cantidad de corrientes residuales más reducida (gas de escape en un caso y agua residual en el otro caso).

Tabla 1: resultados de las ejecuciones de simulación para las diferentes configuraciones evaluadas

	Configuración A ²	Configuración B/opción de proceso 1	Configuración C/opción de proceso 2	Configuración D	Configuración E
PE ¹ no transformado/PE en [%]	98,5	98,5	98,5	97,1	97,1
Mol de Ac respecto a producto/100 mol de PE	82,0	82,0	82,0	80,7	80,6
Mol de MMP/100 mol de PE	81,8	81,6	81,6	80,2	80,2
Consumo de agua de torre de refrigeración ³ [kWh/100 kg de MMP]	59,4	49,4	48,8	55,0	80,8
Consumo de agua fría ⁴ [kWh/100 kg de MMP]	62,5	50,6	50,9	38,6	31,9
Consumo de vapor 6 bara [kg/100 kg de MMP]	86,5	44,0	44,2	0,0	70,5
Consumo en agua desmineralizada [kg/100 kg de MMP]	8,4	4,1	4,1	0,0	0,0
Producción de agua residual [kg/100 kg de MMP]	48,8	43,8	43,7	44,2	101,3
Gas de escape [kg/100 kg de MMP]	210,4	212,7	213,3	420,4	262,0
Contenido en componentes orgánicos en el agua residual [% en peso]	19,3	21,4	21,5	21,2	9,6
Desulfuración de gas de escape necesaria tras combustión (si/no)	no	si	si	si	si
Consumo de corriente – compresores [kWh/100 kg de MMP]	17,3	17,2	17,2	20,7	12,3

5 ¹PE = propileno;

²Se adoptó un procedimiento convencional para la reacción de AC y MC para dar MMP con una pérdida de rendimiento de un 0,14 %, basado en propileno;

³La temperatura de salida mínima de todos los cambiadores de calor accionados con agua de torre de refrigeración en el lado del producto se ajustó a 35°C en la simulación.

⁴Agua fría es un medio refrigerante para alcanzar niveles de temperatura necesarios, que no se pueden alcanzar con agua de torre de refrigeración (temperatura de salida del lado del producto < 35°C).

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de 3-metilmercaptopropionaldehído a partir de acroleína y metilmercaptano según la opción de proceso en el que se llevan a cabo sucesivamente los siguientes pasos:

- 5 A) oxidación en fase gaseosa de propileno con ayuda de aire en un catalizador heterogéneo en presencia de un gas diluyente,
- B) recogida de la corriente gaseosa que contiene acroleína de A) en una etapa de extinción para la separación de productos secundarios,
- 10 C) recuperación de fracciones de acroleína restantes del líquido presente en la parte inferior como etapa de extinción B) mediante rectificación,
- D) recogida de una primera parte de corriente gaseosa que contiene acroleína a partir de la etapa de extinción B) en una etapa de absorción en presencia de agua para la obtención de una disolución acuosa de acroleína,
- D1) recirculación al menos parcial del gas no condensable de D) como gas de dilución en la etapa de reacción A),
- E) separación por destilación de acroleína de la disolución acuosa de acroleína de D) en una etapa de destilación,
- 15 E1) condensación del destilado que contiene acroleína de E) y alimentación del destilado a una etapa de reacción F),
- así como alimentación de otra parte de la corriente gaseosa que contiene acroleína de la etapa de extinción B) directamente a la etapa de reacción F) para la reacción con metilmercaptano en presencia de 3-metilmercaptopropionaldehído y/o 3-metilmercaptopropionaldehído/metilmercaptano-hemioacetil.

20 2.- Procedimiento para la obtención de 3-metilmercaptopropionaldehído a partir de acroleína y metilmercaptano, en el que se llevan a cabo sucesivamente los siguientes pasos:

- A) oxidación en fase gaseosa de propileno con ayuda de aire en un catalizador heterogéneo en presencia de un gas diluyente en una primera unidad de reacción,
- 25 A1) oxidación en fase gaseosa de propileno simultánea con ayuda de aire en un catalizador heterogéneo en presencia de un gas diluyente en una unidad de reacción adicional,
- B) recogida de la corriente gaseosa que contiene acroleína de A) en una etapa de extinción para la separación de productos secundarios,
- B1) recogida de la corriente gaseosa que contiene acroleína de A1) en una etapa de extinción paralela para la separación de productos de punto de ebullición elevado,
- 30 C) recuperación de fracciones de acroleína restantes del líquido presente en la parte inferior como etapa de extinción B) mediante rectificación,
- D) recogida de al menos una parte de la corriente gaseosa que contiene acroleína a partir de la etapa de extinción B) en una etapa de absorción en presencia de agua para la obtención de una disolución acuosa de acroleína,
- 35 D1) recirculación al menos parcial del gas no condensable de D) como gas de dilución en la etapa de reacción A) de A1),
- E) separación por destilación de acroleína de la disolución acuosa de acroleína de D) en una etapa de destilación,
- E1) condensación del destilado que contiene acroleína de E) y alimentación del destilado a una etapa de reacción F),
- 40 así como alimentación de la corriente gaseosa que contiene acroleína de la etapa de extinción B1) directamente a la etapa de reacción F) para la reacción con metilmercaptano en presencia de 3-metilmercaptopropionaldehído y/o 3-metilmercaptopropionaldehído/metilmercaptano-hemioacetil.

- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el paso A), o bien el paso A1) respectivamente, se llevan a cabo en un reactor de haz de tubos, cuyos tubos contienen el catalizador.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que se emplea un baño salino para la refrigeración del reactor de haz de tubos, y éste se mantiene a una temperatura de 300-400°C.
- 5 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que la corriente gaseosa que contiene acroleína de A), o bien de A1), llega al correspondiente paso B), o bien B1), con una temperatura de 200-280°C respectivamente.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que en el tercio superior de la respectiva columna de extinción B, o bien B1, se evacúa una corriente parcial de condensado presente en la misma en cada caso y, en caso dado tras enfriamiento, preferentemente a < 20°C, se alimenta de nuevo a la cabeza de la respectiva columna B, o bien B1, (trasiego superior).
- 10 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que en la cola de la respectiva columna de extinción B, o bien B1, se evacúa una corriente parcial de líquido condensado en la misma en cada caso y, tras enfriamiento, se alimenta de nuevo al tercio inferior de la respectiva columna B, o bien B1, (trasiego inferior).
- 15 8.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1-7, caracterizado por que las fracciones de acroleína restante recuperadas del paso C) se devuelven al paso B).
- 9.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1-8, caracterizado por que la etapa de absorción D se realiza a temperaturas de 1 a 25°C.
- 10.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1-9, caracterizado por que la etapa de destilación E se realiza a una presión de 0,4 a 1,2 bara (bar absoluto) y a las temperaturas que se ajustan en este caso.
- 20 11.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1-10, caracterizado por que el producto de cola de destilación exento de acroleína, que contiene agua, se devuelve a la etapa de absorción D.
- 12.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1-11, caracterizado por que en el paso F se emplea un catalizador que contiene bases.
- 25 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que como catalizador que contiene bases se emplea una amina, opcionalmente en mezcla con un ácido.
- 14.- Procedimiento según la reivindicación 12-13, caracterizado por que la base es una amina N-heterocíclica, en caso dado substituida, o una amina de la fórmula NR₁R₂R₃, siendo R₁, R₂ y R₃ iguales o diferentes, y significando, independientemente entre sí, H, C₁ a C₁₄-alquilo, o C₇ a C₁₄ aralquilo, con la condición de que, si R₁, R₂ o R₃ son iguales a H, los otros dos restos respectivos deben ser diferentes a H.
- 30 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que la base es piridina, piridina alquilsustituida, preferentemente picolina o lutidina, trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, tridecilamina, tridodecilamina o dimetilbencilamina.
- 16.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 12-15, caracterizado por que el ácido es un ácido mineral, preferentemente ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico, o un ácido orgánico, preferentemente ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido láctico, ácido succínico, ácido tartárico o ácido cítrico.
- 35 17.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-16, caracterizado por que la etapa de reacción F se realiza a una presión de 1,0 a 2,5 bara, y a temperaturas de 50 a 100°C.
- 18.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 3-17, caracterizado por que la parte adicional de corriente gaseosa que contiene acroleína de la etapa de extinción B), que se conduce directamente a la etapa de reacción F), corresponde a una cantidad de un 30-70 % en peso de la cantidad total de gas que contiene acroleína de B).
- 40 19.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la oxidación en fase gaseosa de propileno en el paso A se realiza paralelamente en al menos un reactor adicional (A1).

20.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado por que la recogida de la corriente gaseosa que contiene acroleína de A1 se efectúa para la separación de productos secundarios en una etapa de extinción adicional B1.

Figura 1: opción de proceso 1

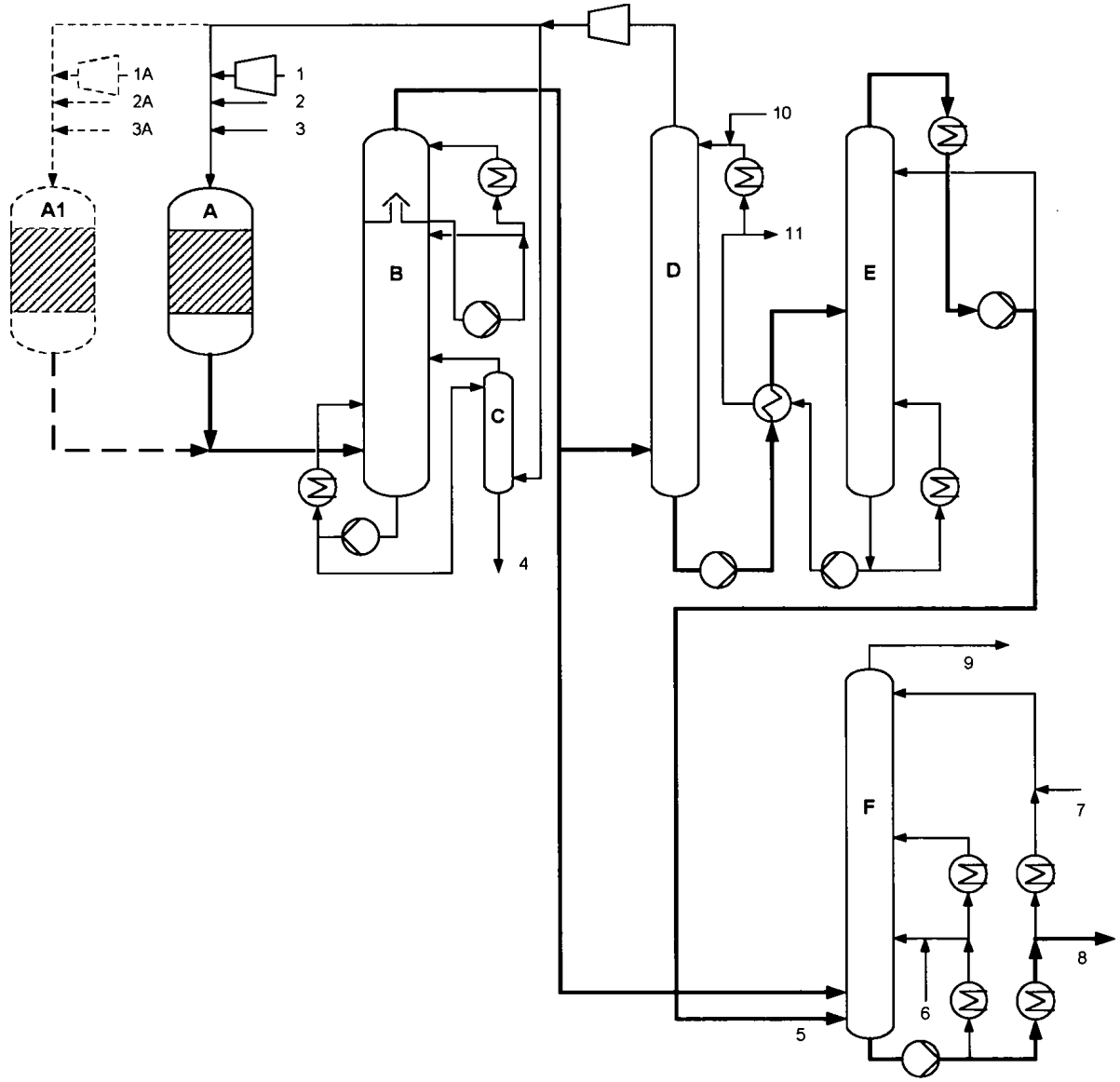


Figura 2: opción de proceso 2

