(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 647 315**

(51) Int. Cl.:

C07C 45/73 (2006.01)
B01D 61/36 (2006.01)
C07C 45/78 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.04.2009 PCT/EP2009/054825**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2009 WO09130245**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2009 E 09735913 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017 EP 2274263**

(54) Título: **Procedimiento de optimización de producción de cetonas o aldehídos**

(30) Prioridad:

23.04.2008 FR 0802271

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.12.2017

(73) Titular/es:

RHODIA POLIAMIDA E ESPECIALIDADES LTDA (100.0%)
Av. Maria Coelho Aguiar 215, Bloco B - 1° andar, Parte 1 - Jardim Sao Luiz
Sao Paulo - SP, BR

(72) Inventor/es:

NASSER, ROBERTO;
RITA, DALVA JANINE y
SCHWARTZ, JOËL

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 647 315 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 optimización de producción de cetonas o aldehídos

El procedimiento según la invención tiene como objetivo la optimización de la producción de cetonas o de aldehídos obtenidos por la condensación seguida de la deshidratación y de la hidrogenación de las cetonas o aldehídos en un reactor (3), efectuando una etapa de pervaporación membranaria (6) que permite deshidratar parcialmente una fracción saliente del reactor (5) y reciclar el concentrado deshidratado (7) en dicho reactor (3).

El artículo "Intégration of pervaporation for the removal of water in the production process of methylisobutylketone", Journal of Membrane Science, 1996, 111, 135-141, describe la producción de metil isobutil cetona por la condensación de acetona seguida de la deshidratación del aldol e hidrogenación de la cetona insaturada resultante de la deshidratación.

De manera esquemática, el mecanismo de reacción de obtención de cetonas o de aldehídos de masa superior se puede representar mediante reacciones elementales; por ejemplo para lo que se refiere a la metil isobutil cetona (MIBK):

$$2Acetona \xleftrightarrow{k1} DAA$$
$$DAA \xleftrightarrow{k2} OM + H_2O$$
$$OM + H_2 \xrightarrow{k3} MIBK$$

(DAA = diacetona alcohol / OM = óxido mesitilo)

o bien por la reacción global:

$$2Acetona + H_2 \xrightarrow{k} MIBK + H_2O$$

Lo que se debe retener de los mecanismos presentados, es que las reacciones implicadas constituyen unos pseudo-equilibrios, en los que el porcentaje de conversión de la acetona depende de la concentración de agua en la masa de reacción, como se índice a continuación:

$$\frac{dm_{MIBK}}{d\theta} = \frac{W}{V} \cdot K \cdot P_{PH_2} \cdot \frac{x_{acetona}^2}{x_{H_2O}}$$

$\frac{dm_{MIBK}}{d\theta}$ - representa el porcentaje de formación de MIBK;

$\frac{W}{V}$ - representa la masa de catalizador;

K – constante característica del sistema;

P_{PH2} – representa la presión parcial del hidrógeno;

$X_{acetona}$ – representa la fracción molar de acetona;

X_{H2O} – representa la fracción molar de agua.

Dicho de otra manera, cuanto más débil sea el contenido en agua de la masa de reacción, mayor será la conversión, y viceversa.

El reactor opera a una temperatura entre 50 y 150ºC y a una presión entre 500 y 2000 kPa, y la concentración de agua a la salida del reactor es del orden del 3 al 5% en peso.

La salida del reactor alimenta clásicamente un conjunto de columnas, en las que MIBK se purifica, separándola de la acetona, que vuelve a la reacción.

La presente invención tiene por objeto desarrollar un nuevo procedimiento de producción de cetonas o de aldehídos, por ejemplo MIBK reduciendo la concentración de agua en el medio de reacción de aproximadamente un 1% en peso, a fin de obtener un desplazamiento del equilibrio hacia el lado del producto y así un rendimiento incrementado

de la reacción, un aumento de la productividad, y un ahorro de energía.

Tales propiedades se han podido obtener mediante la utilización en un procedimiento de obtención de cetonas o de aldehídos obtenidos por la condensación seguida de la deshidratación y de la hidrogenación de cetonas o de aldehídos en un reactor, de un bucle que permite la recuperación de una fracción saliente del reactor, que comprende por ejemplo una mezcla de agua, de acetona y de MIBK en el caso de la fabricación de MIBK, para encaminarlo hacia un módulo de pervaporación membranaria a fin de deshidratarla parcialmente, después reenviarla en dicho reactor.

En efecto, aparece de manera muy sorprendente que una deshidratación incluso parcial del medio de reacción permitía obtener un rendimiento incrementado de la reacción y un fuerte aumento de la productividad de cetonas o de aldehídos.

La deshidratación parcial de la masa de reacción de aproximadamente un 1% en peso desplaza el equilibrio de cualquier reacción de pseudo-equilibrio hacia el lado de la formación del producto, esto aumenta el rendimiento de la reacción y por lo tanto la productividad del sistema y, en consecuencia, resulta en un ahorro de energía, lo que no se limita únicamente a la producción de MIBK, sino que puede ser extendido a otros productos obtenidos por unas reacciones de pseudo-equilibrio parecidos, como, por ejemplo, el butanal, obtenido a partir del acetaldehído.

Los procedimientos de pervaporación membranaria son unos procedimientos de separación extremadamente eficaces, generalmente sin cambio de fase y que permite así una reducción significativa del consumo de energía, que utilizan unas membranas selectivas, en las que el flujo de alimentación es tangencial a la membrana, o a las membranas.

Se ha demostrado por otro lado que tal procedimiento permite obtener mejores rendimientos que los tratamientos en final de línea, en lo que se busca clásicamente utilizar los procedimientos de membranas como, por ejemplo, el tratamiento de efluentes que utiliza la osmosis inversa para reutilizar el agua y la deshidratación de disolventes por pervaporación, o bien para optimizar o complementar la destilación, o bien para reducir el consumo de energía, o bien para obtener el disolvente puro. Por otro lado, el sistema según la invención es más compacto que los sistemas tradicionales de separación, y posee una mayor flexibilidad de realización a nivel industrial, debido a estructuras modulares, y ofrece también unos costes de mantenimiento menores ya que los sistemas de membranas no comprenden partes móviles.

La presente invención tiene así como primer objeto un procedimiento de producción de cetonas o de aldehídos obtenidos por la condensación seguida de la deshidratación y de la hidrogenación de cetonas o de aldehídos en un reactor, caracterizado por que dicho procedimiento comprende al menos una etapa de eliminación parcial de agua efectuada por al menos un módulo de pervaporación membranaria, alimentado tangencialmente e instalado lateralmente a dicho reactor y que funciona en bucle, a fin de deshidratar parcialmente una fracción saliente del reactor y reciclar el concentrado deshidratado en dicho reactor, de manera que la concentración de agua en la masa de reacción del reactor esté mantenida entre el 2 y el 4% en peso, y por que la cetona es la metil isobutil cetona o MIBK, obtenida a partir de la hidrogenación de acetona, o butanal obtenido a partir de acetaldehído.

De manera preferida, la reacción de condensación, de deshidratación y de hidrogenación de las cetonas o aldehídos se lleva a cabo en un único reactor.

La pervaporación se define como una combinación eficaz de permeación a través de las membranas, seguida de evaporación. Se describe habitualmente el transporte por pervaporación mediante el modelo de la solución-difusión. Las etapas son: la sorción preferencial de los componentes en la interfaz de la membrana en contacto con la alimentación líquida, la difusión diferenciada a través de la membrana debido a gradientes de concentración y, finalmente la desorción en forma de vapor, del otro lado de la membrana, mantenida a baja presión. Las dos primeras etapas corresponden a la permselectividad de la membrana.

Se entiende, en el sentido de la invención, por módulo de pervaporación, una cuba que comprende una o varias membranas de pervaporación. Los módulos de pervaporación comprenden generalmente unas membranas planas, montadas sobre unos soportes metálicos, formando unas placas estancas, espaciadas a fin de tener el flujo de rechazo de un lado y el flujo de permeado, como el vapor, del otro; estas placas comunican a través de los colectores situados a la opuesta de la alimentación para la corriente rechazada.

Las membranas de pervaporación se clasifican según la naturaleza de la separación a estudiar. Las membranas hidrófilas son particularmente utilizadas para retirar el agua de soluciones que contienen también unos compuestos orgánicos. Estas membranas están típicamente compuestas de polímeros cuyas temperaturas de transición vítrea son superiores a la temperatura ambiente. El alcohol polivinílico es un ejemplo de material de membrana hidrófila. La pervaporación utiliza preferiblemente una membrana constituida de polímeros que presenta una temperatura de transición vítrea superior a la temperatura ambiente. La membrana puede estar constituida de alcohol polivinílico.

La permeabilidad de las membranas de la invención puede estar comprendida entre 500 y 2000 $ml/h.m^2$,

preferiblemente entre 750 y 1500 ml/h.m^2, en el ámbito del procedimiento según la invención.

El experto en la materia conoce perfectamente el empleo de membranas hidrófilas porosas o no porosas para deshidratar unos compuestos orgánicos oxigenados tales como MIBK. Las patentes US 4910344, CA 2196478, EP 496090, US 4935144, EP 381477 y US 5139677 son unos ejemplos de realizaciones que se refieren a la concentración o a la extracción de agua de soluciones orgánicas acuosas por pervaporación.

Como se muestra en el esquema de la figura 1, los reactantes tales como las cetonas o aldehídos, en particular de la acetona (1) y del hidrógeno (2) se llevan en el reactor (3). La corriente saliente (4) del reactor (3) se lleva principalmente hacia unos sistemas de purificación (8), en particular destilación, y una parte reducida de esta corriente (5) se desvía hacia un módulo de pervaporación membranaria (6), o el agua se extrae parcialmente (11). La corriente parcialmente deshidratada (7) se reconduce hacia el reactor (3). Las cetonas o aldehídos producidos y salientes de los sistemas de purificación (8) se recuperan por el medio (10); mientras que las cetonas o aldehídos que no han reaccionados se pueden llevar hacia el reactor (3).

Se prefiere en particular que el porcentaje de reflujo de corriente (5) llevado al módulo de pervaporación membranaria (6) esté comprendido entre el 20 y el 40%, de la corriente saliente total (4), saliente del reactor (3).

La concentración de agua en la masa de reacción del reactor se mantiene entre el 2 y el 4% en peso. Se obtiene en particular una reducción de la concentración de agua en la masa de reacción comprendida entre el 0,5 y el 2% en peso.

La temperatura en los módulos de pervaporación membranaria puede estar comprendida entre 70 y 90ºC. La presión absoluta en los módulos de pervaporación puede variar entre 5 y 7 kPa. Esta presión corresponde a la presión del lado permeado de las membranas.

El procedimiento de la invención puede comprender perfectamente varios módulos de pervaporación membranaria, montados en serie, de tal manera que la solución esté progresivamente deshidratada del primero al último módulo. Se prefiere en particular utilizar tres módulos montados en serie.

Así, por ejemplo, para unas temperaturas comprendidas entre 100 y 150ºC y presiones comprendidas entre 500 y 2000 kPa, una bomba aspira una corriente lateral, cuyo caudal másico está comprendido entre el 20 y el 50% del caudal másico de salida del reactor, alimentando un economizador y reduciendo la temperatura de esta corriente, entre 100 y 150ºC, a una temperatura de alimentación de los módulos entre 70 y 90ºC. La alimentación en peso de los módulos de pervaporación se compone de aproximadamente del 3 al 5% de agua, y del 95 al 97% de componentes orgánicos. El líquido de enfriamiento, en operación normal, es la corriente rechazada parcialmente deshidratada, a la salida del último módulo del conjunto de membranas a una temperatura entre 70 y 90ºC y, al inicio, el agua de la torre de enfriamiento.

Así, el primer módulo de pervaporación se alimenta a una temperatura entre 70 y 90ºC para empezar la permeación de la mezcla. La corriente rechazada en el primer módulo, a una temperatura inferior a la temperatura ideal alimenta un intercambiador de calor, utilizando el vapor como medio de calentamiento a fin de asegurar que la alimentación del segundo módulo se haga también a una temperatura entre 70 y 90ºC.

De la misma manera que para el primer módulo, la permeación de la mezcla de permeado se prosigue en el segundo módulo y la corriente rechazada, obtenida también a una temperatura inferior a la temperatura ideal, se dirige hacia el segundo intercambiador de calor, utilizando el vapor como medio de calentamiento a fin de asegurar que la alimentación del tercer módulo se haga también a una temperatura de aproximadamente 70 a 90ºC.

La corriente final rechazada, deshidratada de aproximadamente un 1% en peso, y a una temperatura de entre 70 y 80ºC, alimenta el economizador y enfría la corriente de alimentación, como se ha descrito anteriormente, estando calentado hasta una temperatura de entre 95 y 145ºC antes de volver al reactor.

La superficie de permeación de cada uno de los módulos puede variar entre 20 y 150 m^2, en particular entre 40 y 60 m^2. Las membranas pueden instalarse en una cuba que opera a una presión absoluta entre 5 y 7 kPa.

La presión indicada se puede obtener mediante una bomba al vacío, instalada en la salida de la corriente de permeado en estado de vapor, requiriendo un condensador, alimentado por una solución de salmuera, que permite obtener agua a baja concentración de acetona o de aldehído. La instalación de un segundo condensador después de la bomba al vacío es necesaria para obtener una acetona o un aldehído prácticamente puro, que se puede reciclar en el procedimiento.

La presente invención tiene también por objeto un dispositivo, tal como los clásicamente utilizados, para la fabricación de cetonas o de aldehído, que comprende al menos un reactor (3) y un medio de encaminar la corriente saliente (4) del reactor (3) para recuperar las cetonas o de aldehídos producidos, y un medio de encaminar una corriente lateral (5) de salida del reactor (3) hacia al menos un módulo de pervaporación membranaria (6) y un

medio de encaminar el concentrado deshidratado resultante (7) en dicho reactor (3).

Algunos ejemplos a seguir son simplemente a modo de ilustración y no deben limitar el alcance de la invención.

Parte experimental

Ejemplo 1

En un dispositivo parecido al de la figura 1 que comprende un módulo de pervaporación membranaria que utiliza una membrana Sulzer PVAP 2256, se alimenta la composición siguiente:

- Agua: 4,1

- Acetona: 85,2

- MIBK: 10,7

Con un reactor que funciona a 60ºC y considerando un 1% de deshidratación, se obtiene un permeado (flujo saliente) que comprende un 74,5% en peso de agua, un 25,5% de acetona y un 0% en peso de MIBK; con una permeabilidad de 1000 ml/h.m^2 de la membrana en funcionamiento. La presión del lado permeado de la membrana es de 6 kPa.

En base a los resultados del ensayo, el impacto de la utilización del módulo de pervaporación membranaria sobre la cinética de la reacción se ha evaluado en ausencia y en presencia de un porcentaje de reflujo hacia el módulo de pervaporación; y los resultados son los siguientes:

Tabla 1

	Ejemplo comparativo	Ejemplo según la invención
Porcentaje de reflujo (%)	0	25
Producción MIBK (tonelada/día)	100	120
Agua en salida del reactor (%)	4,2	3,4

Se observa así un rendimiento incrementado de la reacción y un fuerte aumento de la productividad de MIBK.

Ejemplo 2

Se ha efectuado un experimento utilizando 3 módulos de pervaporación membranaria, montados en serie, de tal manera que la solución sea progresivamente deshidratada del primer al tercer módulo.

Se introducen acetona e hidrógeno en el reactor para obtener MIBK.

A partir de la corriente de salida del reactor (4), una bomba aspira una corriente lateral (5) cuyo caudal másico es igual al 35% del caudal másico de la corriente de salida del reactor (3). La corriente lateral (5) alimenta un economizador, reduciendo así la temperatura de esta corriente a 80ºC. El líquido de enfriamiento, en operación normal, es la corriente rechazada (7) del conjunto de las membranas, a una temperatura de 75ºC. Al inicio, el líquido de enfriamiento es agua de la torre de enfriamiento.

Así, la corriente lateral (5) alimenta el primer módulo de pervaporación para iniciar la permeación de la mezcla de permeado. La corriente rechazada en el primer módulo, a una temperatura de 72ºC alimenta un intercambiador de calor a fin de asegurar que la alimentación del segundo módulo se haga también a 80ºC.

De la misma manera que para el primer módulo, la penetración de la mezcla de permeado se continúa en el segundo módulo, y la corriente rechazada, obtenida a 74ºC, se dirige hacia el segundo intercambiador de calor, a fin de asegurar que la alimentación del tercer módulo se haga igualmente a 80ºC.

El calentamiento de las corrientes rechazadas en los intercambiadores descritos se realiza por la alimentación con vapor saturado de cada uno de los intercambiadores de calor descritos.

La corriente rechazada final (7), propiamente deshidratada, a una temperatura de 75ºC, alimenta el economizador y enfría la corriente de alimentación del primer módulo, como se ha descrito anteriormente, calentándose hasta una temperatura entre 95 y 145ºC, antes de volver al reactor.

Los tres módulos de pervaporación previstos para la ejecución de la invención, están constituidos de membranas planas montadas sobre unos soportes metálicos, que constituyen unas placas estancas, espaciadas a fin de tener el flujo de rechazo en un lado y el flujo de permeado, como el vapor, en el otro, comunicando a través de los

colectores, situados frente a la alimentación para la corriente rechazada. Las membranas se instalan en una cuba que opera a una presión absoluta de 6 kPa.

La presión indicada se obtiene con la ayuda de una bomba al vacío, instalada en la salida de la corriente de permeado en estado de vapor, que requiere un condensador, alimentado por una solución de salmuera, permitiendo obtener agua con baja concentración de acetona. La instalación de un segundo condensador, después de la bomba al vacío es necesaria para obtener una acetona prácticamente pura, que se puede reciclar en el procedimiento.

Se observa un fuerte aumento de la productividad de MIBK cuando una fracción de la corriente saliente del reactor se lleva hacia los módulos de pervaporación.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de cetonas o de aldehídos obtenidos por la condensación seguida de la deshidratación y de la hidrogenación de cetonas o de aldehídos en un reactor, caracterizado por que dicho procedimiento comprende al menos una etapa de eliminación parcial de agua efectuada por al menos un módulo de pervaporación membranaria, alimentado tangencialmente e instalado lateralmente a dicho reactor y que funciona en bucle, a fin de deshidratar parcialmente una fracción saliente del reactor y en reciclar el concentrado deshidratado en dicho reactor, de manera que la concentración de agua en la masa de reacción del reactor esté mantenida entre el 2 y el 4% en peso, y por que la cetona es la metil isobutil cetona o MIBK, obtenida a partir de la hidrogenación de acetona, o el butanal obtenido a partir de acetaldehído.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el porcentaje de reflujo de corriente llevado al módulo de pervaporación membranaria está comprendido entre el 20 y el 40%.

3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el módulo de pervaporación comprende al menos una membrana hidrófila.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la membrana del módulo de pervaporación membranaria comprende al menos un polímero que tiene una temperatura de transición vítrea superior a la temperatura ambiente.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la membrana del módulo de pervaporación membranaria está constituida de alcohol polivinílico.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la permeabilidad de la membrana está comprendida entre 500 y 2000 $ml/h.m^2$.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la permeabilidad de la membrana está comprendida entre 750 y 1500 $ml/h.m^2$.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el procedimiento comprende varios módulos de pervaporación membranaria montados en serie.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la temperatura en el módulo de pervaporación membranaria está comprendida entre 70 y 90ºC.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la presión absoluta en el módulo de pervaporación membranaria varía entre 5 y 7 kPa.

11. Dispositivo para la realización del procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende al menos un reactor (3) y un medio de encaminar la corriente saliente (4) del reactor (3) para recuperar las cetonas o de aldehído producidos, y un medio de encaminar una corriente lateral (5) de salida del reactor (3) hacia al menos un módulo de pervaporación membranaria (6), y un medio de encaminar el concentrado deshidratado resultante (7) en dicho reactor (3).

12. Dispositivo según la reivindicación 11, caracterizado por que dicho dispositivo comprende 3 módulos de pervaporación membranaria.
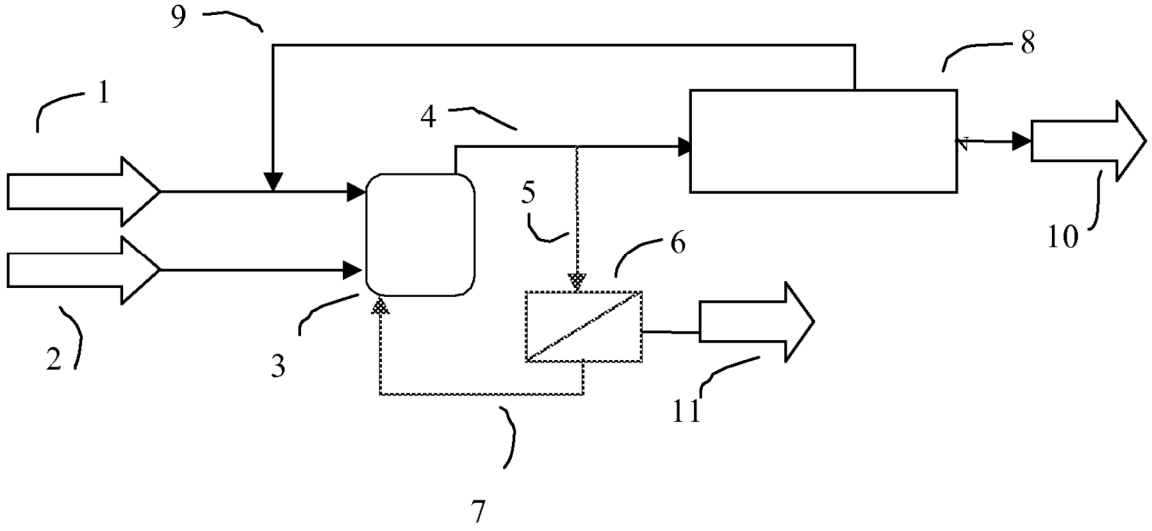
Figura 1