

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 669 845**

51 Int. Cl.:

C07C 45/74 (2006.01)

C07C 49/603 (2006.01)

C07C 45/82 (2006.01)

C07C 45/85 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.11.2011 PCT/EP2011/070377**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.06.2012 WO12076314**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2011 E 11788104 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 2649032**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de isoforona**

30 Prioridad:

08.12.2010 DE 102010062587

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

29.05.2018

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**ORSCHER, MATTHIAS;
JANSEN, ROBERT;
MAIER, MARTIN;
GRUND, GERDA;
SCHWARZ, MARKUS;
NITZ, JÖRG-JOACHIM y
HENGSTERMANN, AXEL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 669 845 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 preparación de isoforona

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de isoforona (3,5,5-trimetil-2-ciclohexen-1-ona).

5 La isoforona se utiliza, entre otros, como disolvente de elevado punto de ebullición en la industria de las pinturas, tintas de impresión, adhesivos y agentes fitoprotectores. Según el estado conocido de la técnica, la isoforona puede continuar siendo elaborada, p. ej., para formar isoforona-nitrilo, isoforona-diamina, diisocianato de isoforona o ceto-isoforona.

En el caso de la isoforona se trata del producto de condensación trímero de la acetona. La preparación de isoforona tiene lugar a través de una condensación por aldol catalizada de acetona.

10 Tanto la bibliografía de patentes existente como las publicaciones científicas para la preparación de isoforona se pueden dividir esencialmente en dos sectores. Se diferencia entre procesos en fase líquida y procesos en fase gaseosa. En el documento CN 101633610A se describe también la reacción de condensación para la preparación de isoforona con acetona súper-crítica.

15 Mientras que en los procesos en fase gaseosa descritos se trabaja en su mayor parte con catalizadores sólidos heterogéneos, en procesos en fase líquida pasan a emplearse tanto sistemas de catalizador homogéneos como heterogéneos.

La reacción en la fase líquida se describe en la bibliografía de patentes casi exclusivamente bajo condiciones alcalinas a temperaturas elevadas y presiones elevadas.

20 En el sector de la química de isoforona se conocen varias patentes de Shell Development Company (US 2.351.352, US 2.344.226, US 2.399.976, US 2.419.051). Entre otros, en la patente US 2.399.976 se describe un procedimiento de condensación para la preparación de isoforona en un reactor de circulación mediante catálisis alcalina. La lejía utilizada se devuelve al reactor en el procedimiento después de la separación de fases, mientras que el agua de reacción resultante se separa del circuito del reactor con la fase orgánica.

25 Además de ello, en la patente US 2.419.051 se describe un procedimiento en el que mediante hidrólisis de los productos de condensación superiores se puede volver a disociar una parte de los condensados superiores. La hidrólisis se lleva a cabo en un reactor de presión a temperaturas entre 130 – 235°C con una concentración de lejía elevada.

30 Con el fin de impedir en la síntesis una separación de fases y, por consiguiente, alcanzar una realización monofásica de la reacción, en las solicitudes de Societe Industrielle Des Derivatives De L'Acetylene (documentos DE 10 58 047, GB 733650) se describen alcoholes como inductores de disolución. Este procedimiento conduce a un tiempo de reacción menor. Además de ello, allí se describe que el retorno de productos secundarios separados a la zona de reacción del reactor aumenta la selectividad de la formación de isoforona.

35 En los documentos de patente de Hibernia Chemie (DE 10 95 818, DE 11 44 269, DE 12 05 525, DE 11 65 018) de los años 60 se describe, junto al empleo de una mezcla de educto/catalizador monofásica con bajas concentraciones de lejía, también el tratamiento mediante columna de hidrólisis. La isoforona se prepara aquí en un reactor de presión mediante condensación de acetona en fase líquida mediante cantidades de álcalis (NaOH o KOH) menores que 1% como catalizador y utilizando cantidades de agua inferiores a 20%, a temperaturas de 150 – 250 °C. Las dos fases que se forman durante la reacción se emulsionan tanto mediante una realización adecuada de la reacción (construcción del reactor, generador de impulsos) como mediante el empleo de un emulsionante, con el fin de
40 garantizar un buen contacto entre el catalizador y los reaccionantes (documento DE 10 95 818).

Junto a ello, en el documento DE 12 05 525 se describe el tratamiento de productos secundarios, los denominados condensados superiores. A 120 – 300 °C tiene lugar con una solución alcalina en una denominada columna de destilación a presión, bajo la separación continua de la acetona formada, la hidrólisis de los condensados superiores.

45 La obtención de isoforona pura a partir de productos de condensación con contenido en isoforona se consigue mediante una separación de los compuestos de bajo punto de ebullición por destilación bajo la misma presión a la que se lleva a cabo la condensación, y mediante un tratamiento ulterior de los condensados superiores todavía existentes mediante destilación a presión reducida (documento DE 11 44 269).

De acuerdo con la solicitud de BP Chemicals, mediante el uso de lejía de potasa (KOH) en lugar del catalizador lejía de sosa (NaOH), por lo demás habitual, el rendimiento en isoforona se puede aumentar en hasta un 7% con una selectividad constante (documento DE 25 20 681).

5 Además, se describe que la calidad del producto de la isoforona se puede aumentar expulsando de la columna de reacción sustancias formadoras de color en una corriente lateral, y purificando esta corriente mediante destilación y reacción en condiciones ácidas (documento DE 26 45 281).

10 Además, existen solicitudes para la preparación de isoforona de Daicel Chemical Industries (documentos JP 8245485, JP 8245486) de los años 90. Éstas describen que mediante la reducción de la concentración de agua en la corriente de educto como también mediante retorno de la fase acuosa de lejía después de la separación de fases en la parte de hidrólisis de la destilación reactiva, se puede aumentar la conversión de isoforona.

Junto a los procesos en fase líquida hasta ahora mencionados mediante sistemas de catalizador homogéneos, existe también una publicación de patente con sistemas de catalizador heterogéneos en la fase líquida.

15 Así, Elf Atochem S. A. describe en la patente US 5.849.957 el uso de hidrotalcitas ($Mg_{1-x}Al_xO_{1+x}$) como sistema catalizador heterogéneo para la preparación de isoforona. En ensayos con caldera de agitación discontinuos se pudo alcanzar con un catalizador de este tipo una conversión de acetona del 38% y una selectividad para la isoforona de 51%.

En el estado de la técnica se describe a menudo la preparación de isoforona mediante catalizadores heterogéneos, también en la fase gaseosa.

20 En los documentos de Union Carbide (documentos US 4.086.188, US 4.165.339, EP 095 783) se describe la preparación de isoforona mediante catalizadores de precipitación a modo de hidrotalcita dotados de litio o bien zinc. Con estos catalizadores se puede alcanzar, en el caso de una conversión de acetona de 24%, una selectividad de 47% en relación con la isoforona (documento US 4.086.188) y el catalizador se puede regenerar por completo mediante combustión de los residuos de coquización (documento US 4.165.339). Mediante la optimización de las condiciones de preparación se puede aumentar el tiempo de permanencia de un catalizador de este tipo hasta 25 aprox. 1000 horas (documento EP 095 783).

30 En las patentes de Aristech Chemical Corporation (WO 9012645, WO 9507255) se describen diferentes catalizadores de magnesio/aluminio oxídicos que se preparan mediante precipitación de pseudoboehmita y óxido de magnesio (WO 9012645). En el caso de una conversión de acetona de 30%, la selectividad en relación con isoforona se encuentra en 76%. Junto a los catalizadores, Aristech Chemical Company describe también un procedimiento para la preparación de isoforona en un reactor de lecho fijo (documento WO 95072559). La conversión de acetona se limita en este caso a 10 – 35% con el fin de minimizar la formación de residuos de coquización.

35 Además, existen una serie de solicitudes (JP 9059204, JP 9151152, JP 9151153, JP 9157207, JP 9157208, JP 9169687, JP 9169688) de Mitsui Toatsu Chemicals que reivindican diferentes catalizadores de zeolita y magnesio/metal alcalino para la preparación de isoforona.

En publicaciones científicas se describe, junto a los sistemas de catalizador ya mencionados en las patentes, asimismo el uso de nanotubitos de carbono como catalizador para la síntesis de isoforona. M. G. Stevens (Chem. Commun. 3, 1999) consigue con nanotubitos de carbono dotados de cesio una conversión de acetona de 11,9% en el caso de una selectividad de isoforona de 61%.

40 En el caso de la síntesis de isoforona se forma toda una serie de productos secundarios indeseados. Estos son, p. ej., alcohol diacetona, óxido de mesitilo, forona, mesitileno, así como una serie de productos de condensación superiores (condensados superiores) de la acetona (p. ej., xilitonas e isoxilitonas). Por este motivo, es difícil alcanzar la obtención de elevados rendimientos y selectividades en isoforona.

45 La misión técnica de esta invención era, por lo tanto, encontrar un procedimiento que posibilite aumentar la rentabilidad de la preparación de isoforona. En este caso, también deberían tenerse en cuenta aspectos ecológicos.

Objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de isoforona mediante condensaciones de aldol catalizadas con acetona como educto, empleándose un catalizador homogéneo, tratamiento del producto de reacción e hidrólisis de la corriente valiosa y separación en una fracción orgánica y una fracción acuosa, obtención de isoforona a partir de la fracción orgánica, tratamiento destilativo de la fracción acuosa y transmisión de los vapores desprendidos de la parte superior del sistema de aparatos del tratamiento destilativo al sistema de aparatos de la hidrólisis, sometiendo el agua procedente del fondo del tratamiento destilativo de la fracción acuosa a una vaporización instantánea y retornando el agua purificada resultante al proceso para la preparación de isoforona.

50

El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo de forma continua, discontinua o semi-continua. Sin embargo, de manera preferida, se lleva a cabo de forma continua.

5 La preparación de isoforona tiene lugar a través de condensaciones de aldol catalizadas con acetona como educto. En este caso, en la primera etapa reaccionan dos moléculas de acetona a través del producto intermedio alcohol diacetona bajo la separación de agua para formar óxido de mesitilo. En una reacción subsiguiente, el óxido de mesitilo reacciona con otra acetona de nuevo bajo disociación de agua para dar isoforona.

En el caso de la isoforona se trata, por lo tanto, del producto de reacción de una condensación de tres moléculas de acetona bajo la disociación de dos moléculas de agua.

10 Como consecuencia de la similitud química del educto empleado (acetona) y de los productos (intermedios) formados, la síntesis de isoforona discurre de forma no demasiado selectiva. En virtud de la pluralidad de reacciones de condensación de aldol competitivas, se obtiene, bajo las condiciones de reacción, junto a la molécula objetivo deseada isoforona tanto toda una serie de productos de condensación (superiores) indeseados (p. ej., xilitonas e isoxilitonas) como otros componentes secundarios (p. ej., mesitileno).

15 La síntesis de isoforona se caracteriza, por lo tanto, por una red de reacciones compleja; la selectividad depende en gran medida de la conversión. Con el fin de minimizar la formación de productos de condensación (superiores) indeseados, la conversión de acetona debe limitarse. En particular, en la reacción en fase gaseosa, el catalizador utilizado puede desactivarse mediante residuos de coquización que se forman.

Se encontró que la mezcla de reacción resultante puede ser tratada mediante el procedimiento de la invención de manera particularmente rentable y ecológica para formar isoforona.

20 La reacción de condensación de acetona en isoforona (reacción) se lleva a cabo preferiblemente en una reacción en fase líquida catalizada. Alternativamente, la isoforona también se puede preparar mediante una reacción en fase gaseosa o también mediante reacción en acetona súper-crítica.

25 Para la realización de la reacción conforme al procedimiento de acuerdo con la invención en fase líquida, la acetona se hace reaccionar para dar isoforona dentro del reactor utilizado mediante reacción catalítica a temperaturas en el intervalo de 100 a 250 °C, preferiblemente 150 – 250 °C, de manera particularmente preferida 180 – 250 °C y en un intervalo de presiones de 5 a 50 bares, preferiblemente 10 – 50 bares, de manera particularmente preferida de 20 – 50 bares, pudiendo combinarse entre sí de forma arbitraria los valores indicados.

30 Para la realización de la reacción conforme al procedimiento de acuerdo con la invención en la fase gaseosa, la acetona se hace reaccionar para dar isoforona dentro del reactor utilizado mediante reacción catalítica, a temperaturas en el intervalo de 100 a 400 °C, preferiblemente 200 – 400 °C.

Para la realización de la reacción conforme al procedimiento de acuerdo con la invención en el intervalo súper-crítico, la acetona se hace reaccionar para dar isoforona dentro del reactor utilizado mediante reacción catalítica a temperaturas en el intervalo de 250 a 350 °C y un intervalo de presiones de 50 a 200 bares.

35 En el caso de la reacción preferida en la fase líquida, isoforona se puede preparar mediante un catalizador homogéneo con cantidades de álcalis (NaOH o KOH) de < 1% en peso, preferiblemente de < 0,5% en peso, de manera particularmente preferida de < 0,2% en peso. De manera particularmente preferida, como catalizador se emplea NaOH en cantidades de 0,015 a 0,05% en peso. La concentración de agua empleada resulta, entre otros, de las corrientes de retorno de los procesos de tratamiento, deberían encontrarse, referida a la cantidad total de líquido por debajo de < 40%, preferiblemente < 30%.

40 La reacción puede llevarse a cabo en reactores arbitrarios según el estado de la técnica tales como, p. ej., reactores de tubos, calderas de agitación, cascadas de calderas de agitación, reactores de lecho fijo, reactores de destilación a presión o bien destilaciones reactivas, reactores micro-estructurados, reactores de bucle, etc., o en combinaciones a base de reactores arbitrarios. En este caso, la elección de los reactores no se limita a la selección mencionada.

45 La expresión reactor de destilación a presión se ha de equiparar aquí con aparatos en los que se lleva a cabo una destilación reactiva. La destilación reactiva está ampliamente descrita en la bibliografía científica, p. ej., en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (M. Sakuth, D. Reusch, R. Janowsky: Reactive Distillation © 2008 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, DOI: 10.1002/14356007.c22_c01.pub2). Aquí, y en la bibliografía citada se describen todos los procesos y aparatos habituales de la destilación reactiva. Si en el siguiente texto del documento de patente se utiliza la expresión columna de destilación reactiva, entonces se quieren dar a entender todas las formas de realización de la destilación reactiva tal como se describen en la bibliografía.

50

En una realización preferida, la realización de la reacción tiene lugar en columnas de destilación reactiva, reactores de tubos o reactores de lecho fijo. Particularmente preferidos son reactores de tubos.

Después de llevar a cabo la reacción, la mezcla de reacción se elabora y se separa en los distintos componentes. Estos son, junto a isoforona, los denominados compuestos de bajo punto de ebullición tales como, p. ej., acetona, alcohol diacetona y óxido de mesitilo, así como una serie de productos de condensación superiores (condensados superiores) de la acetona (p. ej., xilitona e isoxilitona), agua y eventualmente catalizador. En este caso, la separación se lleva a cabo totalmente o en parte.

La separación de las distintas fracciones puede llevarse a cabo con todos los métodos de separación tales como, p. ej., destilación, vaporización instantánea, cristalización, extracción, sorción, permeación, separación de fases o combinaciones a base de los mencionados, de forma continua o discontinua, en una o varias etapas. Preferiblemente, la separación se alcanza mediante destilación en uno o varios aparatos.

En este caso, la destilación puede llevarse a cabo de forma separada en el espacio de la síntesis de isoforona (reacción) o puede tener lugar en un aparato. Preferiblemente, la separación de las distintas fracciones tiene lugar mediante una destilación reactiva, preferiblemente en una columna de destilación reactiva.

De manera particularmente preferida, la separación se lleva a cabo de forma separada en el espacio de la síntesis de isoforona (reacción) en una columna de destilación reactiva con una toma de la corriente lateral.

Preferiblemente, la separación tiene lugar en tres fracciones:

a) Una fracción a base de acetona que no ha reaccionado, agua y compuestos de bajo punto de ebullición tales como, p. ej., alcohol diacetona y óxido de mesitilo, que se condensa y, a continuación, se devuelve al reactor para la reacción.

b) Una fracción en la que en particular se acumulan sustancias colorantes. Esta fracción se continúa purificando y las sustancias valiosas contenidas se devuelven al proceso.

c) Una fracción a base, en particular, de isoforona, productos de elevado punto de condensación y agua y, eventualmente, catalizador, la denominada corriente valiosa. Esta fracción se somete a continuación a una hidrólisis.

La fracción a) se toma en la forma de realización preferida como corriente de vapores de condensación, que contiene esencialmente acetona, agua y compuestos de bajo punto de ebullición, esencialmente alcohol diacetona y óxido de mesitilo, se condensa y se añade de nuevo al reactor con las sustancias de partida acetona, agua y eventualmente catalizador.

La fracción b) se toma en la forma de realización preferida como corriente lateral de la columna de destilación, preferiblemente de una columna de destilación reactiva, eventualmente se neutraliza y se continúa tratando. En este caso, durante el tratamiento pueden pasar a emplearse todos los métodos de separación habituales tales como, p. ej., destilación, vaporización instantánea, cristalización, extracción, sorción, permeación, separación de fases o combinaciones de los mencionados. La purificación puede llevarse a cabo de forma continua o en tandas, en una o en múltiples etapas. Preferiblemente, la purificación se alcanza mediante destilación. De manera particularmente preferida, la purificación se alcanza mediante una combinación a base de neutralización o extracción y subsiguiente destilación, preferiblemente en una columna de destilación reactiva. Preferiblemente, la fase tratada se conduce a la hidrólisis con los productos valiosos a base de isoforona, compuestos de elevado punto de ebullición y eventualmente catalizador. Otra fase obtenida a base de productos valiosos, que contiene esencialmente acetona, alcohol diacetona y óxido de mesitilo, se devuelve preferiblemente a la reacción. Los residuos que eventualmente resultan se aportan al aprovechamiento térmico.

La fracción c) se somete a una hidrólisis. El objetivo de la hidrólisis es transformar los productos secundarios, en parte o por completo, en isoforona, acetona y otros productos valiosos. La hidrólisis puede llevarse a cabo en todos los reactores habituales que ya se han descrito arriba, o en columnas de destilación o combinaciones de ambos. Preferiblemente, la hidrólisis se lleva a cabo mediante una destilación reactiva en la que los compuestos de bajo punto de ebullición resultantes, que contienen esencialmente acetona, alcohol diacetona y óxido de mesitilo, se separan directamente de la zona de hidrólisis y se aportan a la reacción y, por consiguiente, ya no se encuentran a disposición para reacciones secundarias en la hidrólisis.

De manera muy particularmente preferida, la hidrólisis de la fracción c) se lleva a cabo en un aparato a través de una destilación reactiva, preferiblemente en una columna de destilación reactiva, teniendo lugar al mismo tiempo la separación de la mezcla de reacción en las fracciones a) a c), de modo que los productos resultantes se separan de manera correspondiente al mismo tiempo y se hidroliza la fracción c).

Eventualmente, la hidrólisis y la separación destilativa pueden tener lugar también en un aparato con la síntesis de isoforona (reacción).

La hidrólisis puede llevarse a cabo en todas las relaciones de mezcla de los componentes orgánicos con agua, con o sin catalizador. La concentración de agua en la hidrólisis asciende en este caso a 0,1 – 99,9% en peso, preferiblemente a 30 – 90% en peso. En el caso de la catálisis homogénea, en la hidrólisis se emplea

preferiblemente el catalizador que se utiliza también en la parte de reacción. Se prefieren concentraciones de catalizador de 0,001 – 10% en peso, de manera particularmente preferida de 0,05 – 1% en peso. La presión en el reactor de hidrólisis asciende a 1 – 200 bares, preferiblemente a 20 – 60 bares, de manera particularmente preferida la hidrólisis se lleva a cabo al menos a la presión que también reina en la etapa de síntesis de isoforona (reacción).
 5 La temperatura de la hidrólisis asciende a 100 – 300 °C, preferiblemente a 210 – 260 °C. De manera particularmente preferida, en el caso de utilizar una columna de destilación reactiva se ajustará una temperatura o bien un transcurso de temperaturas que corresponda a las temperaturas de ebullición en el fondo y en las distintas fases de separación o reacción.

La hidrólisis puede llevarse a cabo en una etapa o en múltiples etapas en uno o varios aparatos.

10 La fracción c), tratada de esta manera, se separa a continuación del reactor de hidrólisis o bien de la columna de destilación reactiva, se enfría y se somete a una separación de fases.

La separación de fases tiene lugar en una fracción d) esencialmente orgánica y en una fracción e) esencialmente acuosa, la cual, en el caso de una catálisis homogénea, contiene también el catalizador. En este caso, pueden pasar a emplearse recipientes de separación de fases con y sin estructuras interiores. La separación de fases tiene lugar a
 15 una temperatura entre 0 – 200 °C, preferiblemente a 0 – 100 °C, de manera particularmente preferida a 20 – 70 °C y a una presión de 1 – 150 bares, preferiblemente de 20 – 60 bares, de manera particularmente preferida a la presión que también reine en la hidrólisis.

La fracción d) esencialmente orgánica con el producto objetivo isoforona se neutraliza eventualmente y se purifica con métodos habituales, de modo que se obtiene una isoforona con la pureza y estabilidad de color deseadas. En
 20 este caso, pueden pasar a emplearse todos los métodos de separación habituales tales como, p. ej., destilación, vaporización instantánea, cristalización, extracción, sorción, permeación, separación de fases o combinaciones de las mencionadas. La purificación puede llevarse a cabo de forma continua o discontinua, en una o varias etapas, bajo presión o en vacío. Preferiblemente, la purificación se alcanza mediante destilación. De manera particularmente
 25 preferida, la purificación se alcanza mediante una combinación a base de neutralización o extracción y subsiguiente destilación.

En este lugar se describe con mayor detalle el tratamiento destilativo de la fracción e) acuosa (purificación de aguas residuales) y transmisión de los vapores de condensación desde la parte superior del sistema de aparatos del tratamiento destilativo al sistema de aparatos de la hidrólisis.

La fracción e) esencialmente acuosa se aporta a una purificación de aguas residuales. Aquí tiene lugar la separación
 30 del agua de reacción como componente principal y eventualmente del catalizador de componentes orgánicos eventualmente todavía disueltos tales como, p. ej., isoforona, acetona y productos de mayor punto de condensación. La purificación de las aguas residuales se lleva a cabo preferiblemente en una o varias columnas de destilación. Es esencial para la invención en este caso que los vapores de condensación de la columna de aguas residuales sean
 35 conducidos directamente al aparato en el que tiene lugar la hidrólisis. Con ello, se resuelven al mismo tiempo varios problemas del estado actual de la técnica.

1) Dado que los vapores de condensación se componen esencialmente de agua, en la parte de hidrólisis se ajusta una concentración de agua necesaria y suficientemente elevada, de modo que en la hidrólisis no tiene que incorporarse agua fresca adicional alguna.

2) Las porciones orgánicas disueltas en la fracción e) se devuelven al proceso en parte o por completo a través de
 40 los vapores de condensación de la columna de aguas residuales. Esto minimiza la carga orgánica en el agua residual y, dado que se trata esencialmente de isoforona, aumenta el rendimiento global en el proceso. Esta conexión nueva de la columna de aguas residuales aporta, por consiguiente, una contribución esencial para la realización ecológica y económica del proceso.

3) Además, el calor necesario para la hidrólisis o bien la separación destilativa de la mezcla de reacción es
 45 proporcionado por los vapores de condensación, no se requiere calefacción separada alguna.

La presión en la columna de aguas residuales asciende a 1 – 200 bares, preferiblemente a 20 – 60 bares. De manera particularmente preferida, se trabaja a la presión del sistema que se ajusta en la columna de hidrólisis/aguas
 50 residuales en el sistema global, cuando los vapores de condensación de la columna de aguas residuales son conducidos directamente a la parte de hidrólisis de la destilación reactiva. La temperatura en la columna de aguas residuales corresponde a la temperatura de ebullición de la fracción e) bajo las condiciones de presión. La temperatura preferida de los vapores de condensación asciende a 200 – 300 °C.

En lo que sigue, se describe con mayor detalle la forma en que el agua procedente del fondo del tratamiento destilativo de la fracción acuosa es sometida a una vaporización instantánea y el agua purificada resultante es
 aportada al proceso para la preparación de isoforona.

5 El agua residual que resulta en el fondo de la columna de aguas residuales (corriente f) puede enfriarse y desecharse. Preferiblemente, el agua residual f) se aporta, sin embargo, a una vaporización instantánea y, por consiguiente, se continúa separando. Los vapores de condensación g) de la etapa de vaporización instantánea, que se componen esencialmente de agua pura, pueden condensarse y devolverse en forma de agua al proceso, preferiblemente a la reacción, p. ej., para la dilución del catalizador empleado (en el caso de la catálisis homogénea). Con ello, se reduce de nuevo la cantidad de agua residual. La vaporización instantánea puede llevarse a cabo en una o múltiples etapas, de forma continua o discontinua. La presión en la vaporización instantánea se encuentra en cualquier caso por debajo de la presión de la columna de aguas residuales. Preferiblemente, en el caso del procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere el uso de una vaporización instantánea.

10 Todas las etapas de destilación y reacción en el proceso pueden llevarse a cabo en reactores o aparatos con o sin estructuras interiores tales como, p. ej., desflectores, estructuras interiores desordenadas o cargas, estructuras interiores ordenadas o empaquetamientos, suelos con o sin conducción forzada.

15 Todos los materiales metálicos que entran en contacto con el producto, empleados para la reacción, y los aparatos producidos a partir de los materiales metálicos, así como sus estructuras internas deben ser estables frente a las lejías. En este caso, en función del riesgo, pueden existir diferentes requisitos de estabilidad. Para las estabilidades no sólo son importantes las propiedades químicas y/o mecánicas, sino también los métodos de acabado que pasan a emplearse y las escalas de valoración durante el examen.

20 Para los materiales metálicos se hace referencia, en parte, a la hoja de instrucciones AD 2000 HP 0 edición 11.2008 (Bases generales para la interpretación, preparación y exámenes ligados con ello) y a la norma DIN EN 10020 edición 07.2000 (Determinación de términos para la división de los aceros). Los grupos de materiales allí mencionados se citan con el fin de precisar las denominaciones (p. ej., "acero austenítico anticorrosivo"). En la medida en que sea técnicamente conveniente, las afirmaciones para todas las variantes técnicamente disponibles de los materiales (p. ej., variantes de forja, variantes de laminación y variantes de colada) con una estabilidad equiparable frente a la corrosión por lejías.

25 a) Para componentes sometidos a presión y en contacto con el producto pueden pasar a emplearse materiales arbitrarios, adecuados según el estado de la técnica tales como, p. ej.:

- aceros resistentes al calor (p. ej., subgrupo de materiales 5.1 a 5.4 y 6.1 a 6.4 conforme a AD 2000 HP 0)
- 30 • aceros austeníticos anticorrosivos (p. ej., subgrupo de materiales 8.1 a 8.2 conforme a AD 2000 HP 0)
- aceros austeníticos anticorrosivos exentos de ferrita (p. ej., subgrupo de materiales 8.1 a 8.2 conforme a AD 2000 HP 0)
- aceros ferríticos-austeníticos anticorrosivos (p. ej., subgrupo de materiales 10.1 a 10.2 conforme a AD 2000 HP 0)
- 35 • níquel y aleaciones de níquel (p. ej., subgrupo de materiales 41 a 46 conforme a AD 2000 HP 0)

40 También pueden pasar a emplearse combinaciones de los materiales arriba mencionados. En este caso, la elección de los materiales no se limita a la selección mencionada y comprende también variantes de igual valor o de mayor valor en la técnica de la corrosión. Se prefieren materiales que se distingan, según el estado de la técnica y teniendo en cuenta las condiciones de sollicitación y los riesgos, por una estabilidad técnica frente a lejías. No es posible renunciar a tratamientos de calor si con ello se modifica de manera inadmisiblemente la estabilidad técnica frente a lejías.

b) Para componentes no sometidos a presión y en contacto con el producto pueden pasar a emplearse materiales arbitrarios, adecuados según el estado de la técnica tales como, p. ej.:

- todos los materiales mencionados en a)
- 45 • aceros no aleados (p. ej., subgrupo de materiales 1.1 a 1.2 conforme a AD 2000 HP 0)
- aceros no aleados y otros aceros aleados (p. ej., conforme a DIN EN 10020)

50 También pueden pasar a emplearse combinaciones de los materiales arriba mencionados. En este caso, la elección de los materiales no se limita a la selección mencionada y comprende también variantes de igual valor o de mayor valor en la técnica de la corrosión. Se prefieren materiales que se distingan, según el estado de la técnica y teniendo en cuenta las condiciones de sollicitación y los riesgos, por una estabilidad suficiente frente a lejías. Para componentes no sometidos a presión pueden aceptarse, en función del riesgo, eventualmente estabilidades

temporales. No es posible renunciar a tratamientos de calor si con ello se modifica de manera inadmisiblemente la estabilidad técnica frente a lejías.

5 c) Las propiedades de los materiales se modifican mediante procedimientos de acabado adecuados que se describen en lo que sigue según las denominaciones mencionadas en la edición 09.2003 de DIN 8580 (Procedimiento de acabado – términos, división). Los siguientes procedimientos de acabado pueden pasar a emplearse para el tratamiento de los materiales metálicos, p. ej.:

- Conformado primario (p. ej., colada)
- Conformación (p. ej., conformación en frío y conformación en caliente)
- 10 • Separación, (p. ej., mecanizado por arranque de virutas con una cuchilla geoméricamente determinada y mecanizado por arranque de virutas con una cuchilla geoméricamente no determinada)
- Ensamblaje (p. ej., soldadura por fusión)
- Revestimiento (p. ej., revestimiento desde el estado líquido, inmersión por fusión, extensión en placa, inyección térmica, sinterización, revestimiento galvánico, revestimiento químico y revestimientos desde el estado gaseoso y en forma de vapor)
- 15 • Procedimientos de acabado que modifican las propiedades de los materiales (consolidación mediante conformación tal como, p. ej., forjado, laminación, radiación; tratamiento térmico tal como p. ej., bonificación, calcinación por recristalización, calcinación pobre en tensión, calcinación por normalización; tratamientos termomecánicos tales como, p. ej., la combinación de tratamiento
- 20 térmico y tratamiento de conformación, sinterización y combustión)

También pueden pasar a emplearse combinaciones de los procedimientos de acabado arriba mencionados. En este caso, la elección de los procedimientos de acabado no se limita a la selección mencionada. Se prefieren procedimientos que garanticen la estabilidad frente a lejías de los respectivos materiales y aparatos, necesaria según el estado de la técnica.

25 d) Los siguientes exámenes en aparatos y estructuras interiores, así como, en particular, en sus uniones por soldadura pueden, por ejemplo, pasar a emplearse:

- Examen de polvo magnético MT
- Examen de penetración PT
- Examen de irradiación RT
- 30 • Examen de ultrasonidos UT
- Comprobación visual VT
- Comprobación de dureza HT
- Análisis de la aleación

35 También son posibles combinaciones de los procedimientos de examen arriba mencionados. En este caso, la elección de los procedimientos de examen no se limita a la selección mencionada. Se prefieren procedimientos de examen y bases de valoración que cooperen según el estado de la técnica en garantizar la estabilidad frente a las lejías necesaria de los componentes respectivos.

Ejemplo conforme a la invención:

40 Una mezcla de isoforona bruta, consistente en isoforona, componentes de bajo punto de ebullición, componentes de elevado punto de ebullición, así como agua y catalizador, que fue producida de uno de los modos de procedimiento arriba mencionados, se retira con el aparato de hidrólisis, se enfría hasta aprox. 40 – 60 °C y se somete a una separación de fases. La relación de fases asciende a 1 parte de fase orgánica, 4 partes de fase acuosa. En la fase acuosa está contenido según ello, todavía 1% en peso de isoforona, esto corresponde a aproximadamente 4% en peso de la fase orgánica. En el caso de la subsiguiente destilación de las aguas residuales, la porción de isoforona

45 se evapora casi por completo y el agua en hasta un 75% en peso y se conduce al sistema de aparatos de la hidrólisis.

En el caso del enfriamiento del fondo de la columna de aguas residuales mediante vaporización instantánea se recupera otro 25% en peso del agua.

ES 2 669 845 T3

Cálculo para 1 tonelada de producción de isoforona: aumento de producción de isoforona de 4% en peso (aprox. 40 kg), minimización de la cantidad de aguas residuales, carga orgánica del agua residual baja.

Comparación, no conforme a la invención:

- 5 Comparación con el procedimiento habitual: pérdida de isoforona de aprox. 4% en peso a través del agua residual, referido a 1 tonelada de producción de isoforona. El aumento de demanda de agua corresponde a la cantidad quintuple, referida a 1 tonelada de producción de isoforona. Asimismo, la cantidad de aguas residuales es 5 veces superior referido a 1 tonelada de producción de isoforona.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de isoforona mediante condensaciones de aldol catalizadas con acetona como educto, empleándose un catalizador homogéneo, tratamiento del producto de reacción, hidrólisis de la corriente valiosa y separación en una fracción orgánica y una fracción acuosa, obtención de isoforona a partir de la fracción orgánica, tratamiento destilativo de la fracción acuosa y transmisión de los vapores desprendidos de la parte superior del sistema de aparatos del tratamiento destilativo al sistema de aparatos de la hidrólisis, sometiendo el agua procedente del fondo del tratamiento destilativo de la fracción acuosa a una vaporización instantánea y retornando el agua purificada resultante al proceso para la preparación de isoforona.
2. Procedimiento para la preparación de isoforona según la reivindicación 1, caracterizado por que la realización de la reacción tiene lugar en fase líquida, en el que la acetona se hace reaccionar para dar isoforona mediante reacción catalítica a temperaturas en el intervalo de 100 a 250 °C, preferiblemente 150 – 250 °C, de manera particularmente preferida 180 – 250 °C y en un intervalo de presiones de 5 a 50 bares, preferiblemente 10 – 50 bares, de manera particularmente preferida de 20 – 50 bares, pudiendo combinarse entre sí de forma arbitraria los valores indicados.
3. Procedimiento para la preparación de isoforona según la reivindicación 1, caracterizado por que la realización de la reacción tiene lugar en fase gaseosa, en el que la acetona se hace reaccionar para dar isoforona mediante reacción catalítica, a temperaturas en el intervalo de 100 a 400 °C, preferiblemente 200 – 400 °C.
4. Procedimiento para la preparación de isoforona según la reivindicación 1, caracterizado por que la realización tiene lugar en el intervalo súper-crítico, en el que la acetona se hace reaccionar para dar isoforona mediante reacción catalítica a temperaturas en el intervalo de 250 a 350 °C y un intervalo de presiones de 50 a 200 bares.
5. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo en reactores elegidos de reactores de tubos, calderas de agitación, cascadas de calderas de agitación, reactores de lecho fijo, columnas de destilación reactivas, reactores microestructurados, reactores de bucle, o en combinaciones a base de estos reactores.
6. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que después de realizada la reacción, la mezcla de reacción se elabora y se separa en los distintos componentes, llevándose a cabo la separación en su totalidad o en parte.
7. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la separación tiene lugar en tres fracciones:
- a) una fracción a base de acetona que no ha reaccionado, agua y compuestos de bajo punto de ebullición, que se condensa y, a continuación, se devuelve al reactor para la reacción;
- b) una fracción en la que en particular se acumulan sustancias colorantes, en donde esta fracción se continúa purificando y las sustancias valiosas contenidas se devuelven al proceso;
- c) una fracción a base de isoforona, productos de elevado punto de condensación y agua, y catalizador, la denominada corriente valiosa, en donde esta fracción se somete a continuación a una hidrólisis.
8. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la hidrólisis se lleva a cabo en una columna de destilación reactiva, en el que los compuestos de bajo punto de ebullición resultantes, que contienen esencialmente acetona, alcohol diacetona y óxido de mesitilo, se separan directamente de la zona de hidrólisis y se devuelven a la reacción.
9. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la fracción c) tratada se somete a una separación de fases, en una fracción d) esencialmente orgánica y una fracción e) esencialmente acuosa.
10. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la purificación de la fracción d) orgánica tiene lugar mediante destilación, de manera particularmente preferida, una combinación a base de neutralización o extracción y subsiguiente destilación.
11. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la fracción e) acuosa se aporta a una purificación de aguas residuales, en donde la purificación de aguas residuales se lleva a cabo preferiblemente en una o varias columnas de destilación.
12. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la presión en la purificación de aguas residuales en la columna de aguas residuales asciende a 1 – 200 bares, preferiblemente 20 – 60 bares.

13. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se trabaja a la presión del sistema en la columna de aguas residuales que se ajusta en el sistema total de la hidrólisis/columna de aguas residuales, preferiblemente cuando los vapores de condensación de la columna de aguas residuales son conducidos directamente a la parte de hidrólisis de la columna de destilación reactiva.

5