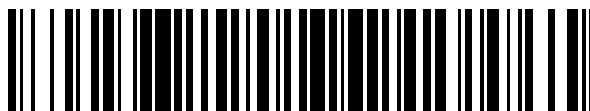


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 903**

51 Int. Cl.:

C07C 45/74 (2006.01)

C07C 45/82 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2014** E 14177090 (9)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019** EP 2837618

54 Título: **Hidrólisis de los residuos que resultan en la producción de isoforona para la recuperación de isoforona y acetona**

30 Prioridad:

12.08.2013 DE 102013215874

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

30.09.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NITZ, JÖRG-JOACHIM;
KOHLSTRUK, STEPHAN, DR.;
JANSEN, ROBERT;
ORSCHER, MATTHIAS, DR.;
MERKEL, ANDREAS;
DEMMING, MICHAEL;
MENDORF, MATTHIAS, DR.;
DÖRING, JENS, DR.;
HENGSTERMANN, AXEL, DR.;
HOFF, ANDREAS, DR. y
MÜLLER, ANJA, DR.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 725 903 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

Hidrólisis de los residuos que resultan en la producción de isoforona para la recuperación de isoforona y acetona

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

5 La invención se refiere, en particular, a una ampliación del procedimiento para la preparación de isoforona para el aprovechamiento mejorado de materias primas. En este caso, los residuos orgánicos resultantes se hidrolizan de nuevo (hidrólisis 2), con el fin de devolver al proceso las sustancias valiosas que se forman en este caso. Por sustancia valiosa se entiende, junto a acetona e isoforona, en particular, también los productos intermedios forona, óxido de mesitilo y alcohol diacetónico.

10 La isoforona se utiliza, entre otros, como disolvente de elevado punto de ebullición en la industria de las pinturas, tintas de imprenta, adhesivos y de agentes fitoprotectores. Según el estado conocido de la técnica, la isoforona se puede continuar elaborando, p. ej., para formar isoforonanitrilo, isoforonadiamina, diisocianato de isoforona o ceto-isoforona.

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

15 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 los documentos de patente de Hibernia Chemie (documentos 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 monofásica de educto/catalizador con bajas concentraciones de lejía, también el tratamiento mediante columna de hidrólisis. La isoforona se prepara en este caso en un reactor a presión mediante condensación de acetona en fase líquida por medio de cantidades de álcali (NaOH o KOH) menores que 1 % como catalizador y empleando cantidades de agua inferiores a 20 % a temperaturas de 150 – 250 °C. Las dos fases que se forman en 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 garantizar un buen contacto entre catalizador y los reaccionantes (documento DE 10 95 818).

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

30 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 mediante destilación bajo la misma presión a la que se lleva a cabo la condensación, y mediante un tratamiento adicional de los sobrecondensados todavía existentes mediante destilación a presión reducida (documento DE 11 44 269).

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

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 esta corriente se purifica mediante destilación y reacción en condiciones ácidas (documento DE 26 45 281).

40 Además, existen solicitudes para la preparación de isoforona de Daicel Chemical Industries (documentos JP 8245485, JP 8245486) de los años 90. Estos describen que mediante la reducción de la concentración de agua en la corriente de educto, como también mediante el 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.

45 Del documento WO 2012/076314 se conoce un procedimiento para la preparación de isoforona mediante condensaciones de aldol catalizadas con acetona como educto, tratamiento del producto de reacción, hidrólisis de la corriente valiosa y separación en una fracción orgánica y una acuosa, obtención de isoforona a partir de la fracción orgánica, tratamiento destilativo de la fracción acuosa y conducción de los vapores desprendidos de la parte superior del sistema de aparatos del tratamiento destilativo al sistema de aparatos de la hidrólisis.

En el caso de este procedimiento, la retro-disociación de los sobrecondensados en la hidrólisis no tiene lugar por completo en virtud de las capas en equilibrio de las reacciones que tienen lugar, de modo que en los residuos que resultan al final de la purificación de isoforona se encuentran todavía sobrecondensados hidrolizables que se pueden transformar en sustancias valiosas mediante una hidrólisis adicional. En el procedimiento existente de acuerdo con el documento WO 2012/076314, estos residuos son aportados a la combustión.

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

El problema técnico de esta invención era, por lo tanto, encontrar un procedimiento que posibilite aumentar de nuevo la rentabilidad de la preparación de isoforona.

Objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de isoforona, mediante

1. condensaciones aldólicas catalizadas de acetona como educto;
2. tratamiento del producto de reacción,

en donde el tratamiento de la etapa 2 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 es condensada y, a continuación, es devuelta al reactor para la reacción;
- b) una fracción, en la que se acumulan en particular sustancias colorantes, en donde esta fracción se continúa purificando, y las sustancias valiosas contenidas son devueltas al proceso;
- c) una fracción a base de isoforona, productos más altamente condensados y agua y catalizador, denominada corriente de sustancias valiosas, en donde esta fracción es sometida a continuación a una hidrólisis 1, en la que los productos secundarios son transformados, en parte o por completo, en isoforona, acetona y otros productos valiosos;

3. en donde la fracción c) tratada es sometida a una separación de fases, en una fracción d) esencialmente orgánica y en una fracción e) esencialmente acuosa;

4. tratamiento destilativo de la fracción e) acuosa y conducción de los vapores desprendidos de la parte superior del sistema de aparatos del tratamiento destilativo al sistema de aparato de hidrólisis 1;

5. purificación de la fracción d) orgánica en las siguientes tres fracciones:

- i) residuo,
- ii) isoforona pura,
- iii) compuestos de bajo punto de ebullición remanentes;

6. hidrólisis 2 del residuo i) y devolución de los productos valiosos resultantes al proceso.

Sorprendentemente, se encontró que la hidrólisis de los residuos formados en la preparación de isoforona discurre de manera más eficaz cuando se lleva a cabo una hidrólisis adicional después de la separación de la isoforona. La hidrólisis renovada (hidrólisis 2) 6., residuo i) conduce a una transformación adicional de los componentes hidrolizables todavía existentes del residuo. Esto conduce a un aumento del rendimiento de isoforona con relación a la cantidad de partida de acetona y a un aumento de la rentabilidad de la preparación de isoforona.

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

La preparación de isoforona 1. tiene lugar a través de condensaciones aldólicas catalizadas con acetona como educto. En este caso, en la primera etapa reaccionan dos moléculas de acetona a través del producto intermedio alcohol diacetónico bajo la separación de agua para formar óxido de mesitilo. En una reacción secundaria, el óxido de mesitilo reacciona con una acetona adicional de nuevo bajo separación de agua para formar isoforona.

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

Como consecuencia de la similitud química del educto empleado (acetona) y de los productos (intermedios) formados, la síntesis de isoforona discurre no del todo selectivamente. En virtud de la pluralidad de reacciones de condensación aldólicas que compiten, bajo las condiciones de reacción se obtiene, junto a la molécula diana deseada isoforona, tanto toda una serie de productos de condensación (superiores) indeseados (p. ej., xilitonas e isoxilitonas) como componentes secundarios adicionales (p. ej., mesitileno).

La síntesis de isoforona se caracteriza, por lo tanto, por una red compleja de reacciones, la selectividad depende en gran medida del grado de 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 ser desactivado mediante residuos de coquización que se forman.

- 5 Se encontró que la mezcla de reacción resultante puede ser elaborada mediante el procedimiento de la invención de manera particularmente rentable y ecológica para formar isoforona,

La reacción de condensación de acetona a 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 supercrítica.

- 10 Para la realización de la reacción conforme al procedimiento de acuerdo con la invención en la fase líquida, la acetona se hace reaccionar 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 para formar isoforona, pudiendo combinarse de manera arbitraria entre sí los valores indicados.

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

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

- 25 La reacción catalítica puede llevarse a cabo con los catalizadores mencionados en el estado de la técnica, en este caso, se puede tratar de un catalizador homogéneo o de uno heterogéneo. En la fase líquida se emplea preferiblemente un catalizador homogéneo, en la fase gaseosa se utiliza preferiblemente un catalizador heterogéneo. Para la reacción en el intervalo supercrítico, pueden utilizarse tanto catalizadores homogéneos como heterogéneos.

- 30 En el caso de la reacción preferida en la fase líquida, la isoforona se puede preparar mediante un catalizador homogéneo con cantidades de álcali (NaOH o KOH) de < 1 % en peso, preferiblemente de < 0,5 % en peso, de manera particularmente preferida < 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, la misma debería encontrarse, referido a la cantidad total de líquido, por debajo de < 40 %, preferiblemente de < 30 %.

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

- 40 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 se describe suficientemente 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 texto del documento de patente que sigue se utiliza la expresión columna de destilación reactiva, entonces se quiere dar a entender todas las formas de realización de la destilación reactiva tal como se describen en la bibliografía.

- 45 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.

- 50 Después de llevar a cabo la reacción, la mezcla de reacción se elabora en la etapa 2. y se separa en los componentes individuales. Estos son, junto a isoforona, los denominados componentes de bajo punto de ebullición, tales como, p. ej., acetona, alcohol diacetónico y óxido de mesitilo, así como una serie de productos de condensación superiores (sobrec condensados) de la acetona (p. ej., xilitonas e isoxilitonas), agua y, eventualmente, catalizador. En este caso, la separación se lleva a cabo en su totalidad o en parte.

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

- 5 En este caso, la destilación puede llevarse a cabo de manera 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.

- 10 La separación tiene lugar, de acuerdo con la invención, 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 diacetónico y óxido de mesitilo, que es condensada y, a continuación, es devuelta al reactor para la reacción.
 b) Una fracción en la que se acumulan, en particular, sustancias colorantes. Esta fracción se continúa purificando y
 15 las sustancias valiosas contenidas se devuelven al proceso.
 c) Una fracción, en particular a base de isoforona, productos más altamente condensados y agua y eventualmente catalizador, denominada corriente valiosa. Esta fracción se somete a continuación a una hidrólisis 1.

La fracción a) es tomada en la forma de realización preferida como corriente de vapores desprendidos, que contiene esencialmente acetona, agua y compuestos de bajo punto de ebullición, en esencia alcohol diacetónico 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) es tomada, en la forma de realización preferida, como corriente lateral de la columna de destilación, preferiblemente una columna de destilación reactiva, eventualmente es neutralizada y es elaborada ulteriormente. En este caso, en el tratamiento pueden pasar a emplearse todos los métodos de separación habituales tales como, p. ej., destilación, evaporación por expansión, cristalización, extracción, sorción, permeación, separación de fases o combinaciones a base de las mencionadas. La purificación puede llevarse a cabo de forma continua o por tandas, en una o en varias 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
 25 elaborada con los productos valiosos a base de isoforona, compuestos de elevado punto de ebullición y, eventualmente, catalizador, se aporta a la hidrólisis. Una fase obtenida adicional a base de productos valiosos, que contiene esencialmente acetona, alcohol diacetónico y óxido de mesitilo se devuelve preferiblemente a la reacción. Los residuos eventualmente resultantes se aportan para el aprovechamiento térmico.

La fracción c) se somete a una hidrólisis 1. El objetivo de la hidrólisis 1 es transformar 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 a base 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 diacetónico y óxido de mesitilo, se separan directamente de la zona de hidrólisis y se devuelven a la reacción y, por consiguiente, ya no están
 40 disponibles para reacciones secundarias en la hidrólisis.

De manera muy particularmente preferida, la hidrólisis 1 de la fracción c) se lleva a cabo en un aparato mediante 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 simultáneamente de manera correspondiente y se hidroliza la fracción c).

- 45 Eventualmente, la hidrólisis 1 y la separación destilativa pueden tener lugar también en un aparato con la síntesis de isoforona (reacción).

La hidrólisis 1 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
 50 preferiblemente aquel catalizador que también se utiliza 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 reina también en la etapa de síntesis de isoforona (reacción). La temperatura de la hidrólisis asciende a 100 - 300 °C, preferiblemente a 210 - 260 °C. De manera particularmente
 55 preferida, en el caso del uso de una columna de destilación reactiva se ajustará una temperatura o bien un

transcurso de la temperatura que corresponda a las temperaturas de ebullición en el fondo y a las distintas etapas de separación o reacción.

La hidrólisis 1 puede llevarse a cabo en una etapa o en varias etapas en uno o varios aparatos.

5 La fracción c) elaborada de esta manera se separa a continuación del reactor de hidrólisis 1 o bien de la columna de destilación reactiva, se enfría y se somete a una separación de fases.

10 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 habituales con y sin estructuras internas. La separación de fases tiene lugar a 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 reina también en la hidrólisis.

15 La fracción d) esencialmente orgánica con el producto diana isoforona se neutraliza eventualmente y se purifica con métodos habituales, de modo que se obtiene una isoforona con la pureza y la estabilidad de color deseadas. En este caso, pueden pasar a emplearse todos los métodos de separación habituales, tales como, p. ej., destilación, evaporación por expansión, cristalización, extracción, sorción, permeación, separación de fases o combinaciones a base de las mencionadas. La purificación puede llevarse a cabo de forma continua o por tandas, en una o varias etapas, bajo presión o en vacío.

La purificación de la fracción d) orgánica tiene lugar en las siguientes tres fracciones:

- 20 i) residuo,
ii) isoforona pura,
iii) compuestos de bajo punto de ebullición remanentes.

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.

La fracción i) residuo se somete a una hidrólisis 6. adicional (hidrólisis 2).

25 La hidrólisis 2 (6.) tiene lugar bajo las mismas condiciones que la hidrólisis 1. La hidrólisis 2 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 aquel catalizador que también se utiliza 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, la temperatura de la hidrólisis asciende a 100 – 300 °C, preferiblemente a 210 – 260 °C.

30

La hidrólisis 2 puede llevarse a cabo en una etapa o en varias etapas en uno o varios aparatos.

35 La hidrólisis 2 puede llevarse a cabo en todos los reactores habituales que ya se describieron arriba, o en columnas de destilación o combinaciones de ambos, preferiblemente en al menos una columna de destilación reactiva.

40 A los productos valiosos en los vapores desprendidos que se forman en la hidrólisis 2 del residuo i) pertenecen, junto a isoforona y acetona, otros compuestos de bajo punto de ebullición transformables en isoforona, en particular alcohol diacetónico, óxido de mesitilo y forona. Los productos valiosos resultantes se devuelven a continuación al proceso y, por consiguiente, se aprovechan materialmente. Preferiblemente, se devuelven a la hidrólisis 1. Preferiblemente, la conducción de los vapores desprendidos tiene lugar desde la parte superior del sistema de aparatos de hidrólisis 2 al sistema de aparatos de hidrólisis 1. De manera particularmente preferida, la hidrólisis 2 tiene lugar en una etapa en una columna de destilación reactiva.

45 Mediante la hidrólisis 6. del residuo i) resultan ventajas en comparación con el proceso del documento WO 2012/076314. El residuo i), el cual es aportado a la hidrólisis 2, no contiene casi isoforona alguna, esto conduce a una situación más favorable del equilibrio de la reacción que en el caso de la hidrólisis de la fracción c) (hidrólisis 1), de modo que la hidrólisis puede discurrir de forma más completa.

En este punto se describe con mayor detalle el tratamiento destilativo de la fracción e) acuosa (purificación de aguas residuales) y la conducción de los vapores desprendidos desde la parte superior del sistema de aparatos del tratamiento destilativo al sistema de aparatos de hidrólisis 1.

5 La fracción e) esencialmente acuosa se aporta preferiblemente a una purificación de aguas residuales. Aquí tiene lugar la separación del agua de la reacción como componente principal y, eventualmente, del catalizador de componentes orgánicos eventualmente todavía disueltos, tales como, p. ej., isoforona, acetona y productos más altamente condensados. La purificación de aguas residuales se describe con detalle en el documento WO 2012/076314 y el documento WO 2012 156187.

10 Preferiblemente, la purificación de aguas residuales se lleva a cabo en presencia de un antiespumante, con lo cual se impide casi por completo la formación de espuma en el fondo de esta columna de aguas residuales y, por consiguiente, se alcanza una separación muy buena entre el componente principal agua y los componentes orgánicos todavía disueltos, tales como, p. ej., isoforona, acetona y otros compuestos de bajo punto de ebullición, así como productos de mayor punto de ebullición. Además, con ello se puede determinar exactamente la altura del nivel de llenado de la columna de aguas residuales y se impide tanto un rebose como un secado de la columna de aguas residuales.

15 La purificación de aguas residuales se lleva a cabo preferiblemente en una o varias columnas de destilación. En este caso, es esencial para la invención que los vapores desprendidos de la columna de aguas residuales sean conducidos directamente al aparato en el que tiene lugar la hidrólisis 1. Con ello, se resuelven al mismo tiempo varios problemas del estado actual de la técnica:

- 1) Dado que los vapores desprendidos se componen esencialmente de agua, en la parte de hidrólisis se ajusta una concentración de agua necesaria, suficientemente elevada, de modo que no se ha de incorporar agua fresca adicional alguna en la hidrólisis.
- 20 2) Las porciones orgánicas disueltas en la fracción e) se devuelven al proceso en parte o por completo a través de los vapores desprendidos 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.
- 25 3) Además, mediante los vapores desprendidos se proporciona el calor necesario para la hidrólisis o bien la separación destilativa de la mezcla de reacción, no se requiere calefacción separada alguna.

30 La presión en la columna de agua 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 el sistema global hidrólisis/columna de aguas residuales, cuando los vapores desprendidos 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 desprendidos asciende a 200 – 300 °C.

35 En lo que sigue se describe con mayor detalle cómo el agua procedente del fondo del tratamiento destilativo de la fracción e) acuosa, se somete a una evaporación por expansión, y el agua purificada resultante es devuelta al proceso para la preparación de isoforona.

40 El agua residual (corriente f) que resulta en el fondo de la columna de aguas residuales puede ser enfriada y desechada. Preferiblemente, el agua residual f) se aporta, sin embargo, a una evaporación por expansión y, por consiguiente, se continúa purificando. Los vapores desprendidos g) de la etapa de evaporación por expansión, que se componen esencialmente de agua pura, pueden condensarse y devolverse al proceso en forma de agua, 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 aguas residuales. La evaporación por expansión puede llevarse a cabo en una o varias etapas de forma continua o discontinua. La presión en la evaporación por expansión se encuentra en cualquier caso por debajo de la presión en la columna de aguas residuales. En el procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere el uso de una evaporación por expansión.

45 Todas las etapas de destilación y reacción en el proceso pueden llevarse a cabo en reactores o aparatos con o sin estructuras internas, tales como, p. ej., desflemadores, estructuras internas subordinadas o cargas a granel, estructuras internas ordenadas o empaquetamientos, suelos con o sin conducción forzada.

50 Todos los materiales metálicos que entran en contacto con el producto, empleados para la reacción, y los aparatos fabricados a partir de los materiales metálicos, así como sus estructuras internas deben ser estables frente a lejías. En este caso, en función del riesgo pueden existir distintos requisitos de estabilidad. Para las estabildades no son solo de importancia las propiedades químicas y/o mecánicas, sino también los métodos de fabricación que pasan a emplearse y las medidas de evaluación durante el examen.

Para los materiales metálicos se hace referencia, en parte, a la hoja informativa AD 2000 HP 0 edición 11.2008 (Fundamentos generales para el diseño, la fabricación y exámenes ligados a 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 son citados con el fin de precisar las denominaciones (p. ej., "acero anticorrosivo austenítico"). En la medida en que sea técnicamente conveniente, son válidas las declaraciones para todas las variantes técnicamente disponibles de los materiales (p. ej., variantes de fraguado, variantes de laminación y variantes de colada) con una estabilidad equiparable frente la corrosión por lejías.

5

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

- 10 • 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)
- aceros anticorrosivos austeníticos (p. ej., subgrupo de materiales 8.1 a 8.2 conforme a AD 2000 HP 0)
- 15 • aceros anticorrosivos austeníticos exentos de ferrita (p. ej., subgrupo de materiales 8.1 a 8.2, conforme a AD 2000 HP 0)
- aceros anticorrosivos ferrítico-austeníticos (p. ej., subgrupo de materiales 10.1 a 10.2 conforme a AD 2000 HP 0)
- níquel y aleaciones de níquel (p. ej. subgrupo de materiales 41 a 46 conforme a AD 2000 HP 0).

20

También pueden pasar a emplearse combinaciones de los materiales arriba mencionados. En este caso, la elección de los materiales no se limita a la elección mencionada y comprende también variantes técnicas de corrosión equivalentes o de mayor valor. Se prefieren materiales que se distinguen 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 una renuncia a tratamientos térmicos si con ello se modifica de manera inaceptable la estabilidad técnica frente a lejías.

25

b) Para componentes no sustentadores de 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)
- 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 la norma DIN EN 10020)

30

También pueden pasar a emplearse combinaciones de los materiales arriba mencionados. En este caso, la elección de los materiales no se limita a la elección mencionada y comprende también variantes técnicas de corrosión equivalentes o de mayor valor. Se prefieren materiales que se distinguen 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 sustentadores de presión pueden aceptarse, en función del riesgo, eventualmente estabilidades temporales. No es posible una renuncia a tratamientos térmicos si con ello se modifica de manera inaceptable la estabilidad técnica frente a lejías.

35

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 norma DIN 8580 edición 09.2003 (procedimientos de acabado - términos, división). Los siguientes procedimientos de fabricación pueden pasar a emplearse para el tratamiento de los materiales metálicos, p. ej.:

- 40 • conformación primaria (p. ej., colada)
- conformación (p. ej., conformación en frío y conformación en caliente)
- separación (p. ej., virutas con un corte geométrico determinado y virutas con un corte geométrico no determinado)
- 45 • unión (p. ej., soldadura por fusión)
- revestimiento (p. ej., revestimiento a partir del estado líquido, inmersión en estado fundido, chapeado, inyección térmica, sinterización, revestimiento galvánico, revestimiento químico y revestimiento a partir del estado gaseoso y en forma de vapor)
- 50 • procedimientos de fabricación que modifican las propiedades de los materiales (consolidación mediante conformación, tal como, p. ej., fraguado, laminación, radiación; tratamiento térmico, tales como, p. ej., bonificación, recocido por recristalización, recocido de baja tensión, recocido de normalización; tratamientos termomecánicos, tales como, p. ej., la combinación de tratamiento térmico y tratamiento de conformación; sinterización y combustión).

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

5 d) Por ejemplo, pueden pasar a emplearse los siguientes exámenes en aparatos y estructuras internas, así como, en particular, de sus uniones por soldadura:

- examen de polvo magnético MT
- examen de penetración PT
- examen de radiación RT
- 10 • examen de ultrasonidos UT
- examen de clasificación VT
- examen de dureza HT
- análisis de la aleación

15 Son también posibles combinaciones de los procedimientos de examen arriba mencionados. En este caso, la elección de los procedimientos de examen no se limita a la elección mencionada. Se prefieren procedimientos de examen y bases de evaluación que según el estado de la técnica cooperan en garantizar la estabilidad requerida frente a lejías de los respectivos componentes.

Ejemplo de acuerdo con la invención:

20 La preparación de isoforona tuvo lugar de acuerdo con las etapas tal como se describe en la memoria descriptiva. La fracción d) se trató por destilación. Resultan 0,12 kg de residuo i) por cada kg de isoforona producido. El residuo i) del tratamiento se sometió a una hidrólisis 2 adicional.

25 La hidrólisis 2 se llevó a cabo en un sistema de aparatos de destilación de una etapa según el principio de una destilación reactiva. Este sistema de aparatos se compone de un recipiente con agitación caldeado, así como dos tuberías con el fin de conducir vapor de agua o bien nitrógeno al recipiente. Además, existe una conexión con el fin de evacuar los vapores desprendidos resultantes, condensarlos y recogerlos. El experimento se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones: 300 g de residuo i) y 1500 g de agua se dispusieron en el reactor y se calentaron con agitación (aprox. 400 rpm). En este caso, la corriente de nitrógeno se ajustó a 10 g/h y la presión de la instalación se ajustó a 36 bares. Después del calentamiento del reactor hasta 240 °C, la lejía de sosa al 25% se comprimió en el reactor a través del colector de carga previa de presión y el colector de carga previa de presión se lavó con 188 g de agua. Del residuo i) se obtuvieron 23 % en peso de materiales valiosos. A los materiales valiosos resultantes pertenecen acetona, isoforona, forona, alcohol diacetónico, así como óxido de mesitilo.

Comparación con respecto a la preparación de acuerdo con el documento WO 2012/076314

35 Mediante la hidrólisis adicional arriba mostrada pueden ahorrarse, por consiguiente, por cada kilogramo producido de isoforona 0,04 kg de acetona en todo el proceso conforme a las etapas 1-6. El rendimiento en isoforona se aumentó en un 3% en peso en todo el proceso conforme a las etapas 1-6.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de isoforona, mediante
1. condensaciones aldólicas catalizadas de acetona como educto;
 2. tratamiento del producto de reacción,
- 5 en donde el tratamiento de la etapa 2 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 es condensada y, a continuación, es devuelta al reactor para la reacción;
 - b) una fracción, en la que se acumulan en particular sustancias colorantes, en donde esta fracción se continúa purificando, y las sustancias valiosas contenidas son devueltas al proceso;
 - 10 c) una fracción a base de isoforona, productos más altamente condensados y agua y catalizador, denominada corriente de sustancias valiosas, en donde esta fracción es sometida a continuación a una hidrólisis 1, en la que los productos secundarios son transformados, en parte o por completo, en isoforona, acetona y otros productos valiosos;
3. en donde la fracción c) tratada es sometida a una separación de fases, en una fracción d) esencialmente orgánica y en una fracción e) esencialmente acuosa;
- 15 4. tratamiento destilativo de la fracción e) acuosa y conducción de los vapores desprendidos de la parte superior del sistema de aparatos del tratamiento destilativo al sistema de aparato de hidrólisis 1;
5. purificación de la fracción d) orgánica en las siguientes tres fracciones:
- 20 i) residuo,
 - ii) isoforona pura,
 - iii) compuestos de bajo punto de ebullición remanentes;
6. hidrólisis 2 del residuo i) y devolución de los productos valiosos resultantes al proceso.
2. Procedimiento para la preparación de isoforona según la reivindicación 1, caracterizado por que el agua procedente del fondo del tratamiento destilativo de la fracción e) acuosa se somete a una evaporación por expansión, y el agua purificada resultante es devuelta al proceso para la preparación de isoforona.
- 25 3. Procedimiento para la preparación de isoforona según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la realización de la reacción tiene lugar en la fase líquida, en donde la acetona se hace reaccionar 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 para formar isoforona, pudiendo combinarse de manera arbitraria entre sí los valores indicados.
- 30 4. Procedimiento para la preparación de isoforona según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la realización de la reacción tiene lugar en la fase gaseosa, en donde la acetona se hace reaccionar mediante reacción catalítica a temperaturas en el intervalo de 100 a 400 °C, preferiblemente de 200 – 400 °C para formar isoforona.
- 35 5. Procedimiento para la preparación de isoforona según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la realización tiene lugar en el intervalo supercrítico, en donde la acetona se hace reaccionar mediante reacción catalítica a temperaturas en el intervalo de 250 a 350 °C y a un intervalo de presiones de 50 a 200 bares para formar isoforona.
- 40 6. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se emplea un catalizador homogéneo o un catalizador heterogéneo, preferiblemente un catalizador homogéneo.
7. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones 1-3 precedentes, caracterizado por que la reacción en la fase líquida tiene lugar con un catalizador homogéneo.
- 45 8. Procedimiento para la preparación de isoforona según la reivindicación 7, caracterizado por que se emplean cantidades de álcali de < 1 % en peso, preferiblemente de < 0,2 % en peso como catalizador, preferiblemente se emplea NaOH en cantidades de 0,015 a 0,05 % en peso.
9. 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 con agitador, cascadas de calderas con agitador, reactores de lecho fijo, columnas de destilaciones reactivas, reactores micro-estructurados, reactores de bucle, o en combinaciones de estos reactores.

10. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo en columnas de destilaciones reactivas, reactores de tubos o reactores de lecho fijo, de manera particularmente preferida en un reactor de tubos.
- 5 11. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la separación de las distintas fracciones en la etapa 2. se lleva a cabo mediante métodos de separación, tales como destilación, evaporación por expansión, cristalización, extracción, sorción, permeación, separación de fases o combinaciones a base de las mencionadas, de forma continua o por tandas, en una o en varias etapas, preferiblemente mediante destilación en uno o varios aparatos.
- 10 12. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la separación en la etapa 2 se lleva a cabo mediante destilación de forma separada en el espacio de la síntesis de isoforona o tiene lugar en un aparato de reacción, preferiblemente mediante una destilación reactiva, preferiblemente en una columna de destilación reactiva.
- 15 13. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la separación en la etapa 2 se lleva a cabo de forma separada en el espacio de la síntesis de isoforona mediante una destilación reactiva, preferiblemente en una columna de destilación reactiva, con una toma de la corriente lateral.
- 20 14. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la fracción a) es tomada como corriente de vapores desprendidos, que contiene esencialmente acetona, agua y compuestos de bajo punto de ebullición, en esencia alcohol diacetónico y óxido de mesitilo, se condensa y se añade de nuevo al reactor con las sustancias de partida acetona, agua y catalizador.
- 15 15. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la fracción b) es tomada como corriente lateral de una columna de destilación, preferiblemente una columna de destilación reactiva.
- 25 16. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la purificación de la fracción b) tiene lugar mediante una combinación a base de neutralización o extracción y subsiguiente destilación en una columna de destilación reactiva.
- 30 17. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la fase elaborada de la fracción b) con los productos valiosos a base de isoforona, compuestos de elevado punto de ebullición y, eventualmente, catalizador, se aporta a la hidrólisis.
- 35 18. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que una fase de la fracción b) obtenida adicional a base de productos valiosos, que contiene esencialmente acetona, alcohol diacetónico y óxido de mesitilo, es devuelta a la reacción.
- 40 19. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la hidrólisis c) tiene lugar en una columna de destilación reactiva.
- 45 20. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la hidrólisis c) tiene lugar a una concentración de agua en la hidrólisis de 0,1 - 99,9 % en peso, preferiblemente de 30 – 90 % en peso.
21. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la hidrólisis c) tiene lugar a concentraciones de catalizador de 0,001 - 10 % en peso, de manera particularmente preferible de 0,05 – 1 % en peso.
22. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la hidrólisis c) se lleva a cabo a una presión en el reactor de hidrólisis de 1 - 200 bares, preferiblemente 20 – 60 bares, de manera particularmente preferida al menos a la presión que reina también en la etapa de síntesis de isoforona (reacción).
23. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la hidrólisis c) se lleva a cabo a una temperatura de 100 – 300 °C, preferiblemente 210 – 260 °C.

24. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la purificación de la fracción orgánica d) tiene lugar mediante destilación, preferiblemente mediante una combinación a base de neutralización o extracción y subsiguiente destilación.
- 5 25. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la hidrólisis 6. tiene lugar a una concentración de agua en la hidrólisis de 0,1 - 99,9 % en peso, preferiblemente de 30 – 90 % en peso.
26. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la hidrólisis 6. tiene lugar a concentraciones de catalizador de 0,001 - 10 % en peso, de manera particularmente preferible de 0,05 – 1 % en peso.
- 10 27. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la hidrólisis 6. se lleva a cabo a una presión en el reactor de hidrólisis de 1 - 200 bares, preferiblemente 20 – 60 bares.
- 15 28. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la hidrólisis 6. se lleva a cabo a una temperatura de 100 – 300 °C, preferiblemente 210 – 260 °C.
29. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la hidrólisis 6. se lleva a cabo en una etapa o en varias etapas en uno o varios aparatos.
- 20 30. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la conducción de los vapores desprendidos de la parte superior del sistema de aparatos de la hidrólisis 6. tiene lugar en el sistema de aparatos de la hidrólisis 1.
31. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la hidrólisis 6. tiene lugar en al menos una columna de destilación reactiva.
32. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la hidrólisis 6. tiene lugar en una etapa en una columna de destilación reactiva.
- 25 33. Procedimiento para la preparación de isoforona según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se lleva a cabo un tratamiento destilativo de la fracción e) acuosa y conducción de los vapores desprendidos de la parte superior del sistema de aparatos del tratamiento destilativo al sistema de aparato de hidrólisis 1, llevándose a cabo el tratamiento destilativo preferiblemente en una o varias columnas de destilación.
- 30 34. Procedimiento para la preparación de isoforona según la reivindicación 33, caracterizado por que el agua residual (corriente f) que resulta en el fondo es aportada a una evaporación por expansión y se separa adicionalmente.