

372567



372567

SECCION TECNICA
DESTILACION
CLASE C.07
SUBCLASE C

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt/Main (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO Y APARATO DE PURIFICACION POR DESTILACION DE ACETONA EN BRUTO OBTENIDA POR EL PROCEDIMIENTO DE OXIDACION DIRECTA".

-----

Memoria descriptiva

Por oxidación directa de olefinas con oxígeno o gases que contienen oxígeno en presencia de soluciones acuosas de catalizador que contienen un compuesto de un metal del 8º Grupo Secundario del Sistema Periódico así como halógenos de un metal pesado que se presenta en cuando menos

372567



10 dos grados de valencia, se obtienen los correspondientes compuestos de carbonilo. Del propileno se forma entonces acetona como producto principal, además de cantidades mínimas de propionaldehido y de pequeñas proporciones de compuestos clorados de carbonilo, como por ejemplo mono-cloroacetona, dicloroacetona y alfa-cloropropionaldehido.

15 Cuando se emplea propileno industrialmente puro, se forman de las impurezas olefínicas en él contenidas los correspondientes aldehidos o cetonas (Hydrocarbon Processing-Petroleum Refiner, Tomo 42 (1963), nº 7, págs. 149 a 152).

20 Un procedimiento para el tratamiento por destilación de la acetona en bruto, obtenida de manera conocida, es ya conocido por la memoria alemana nº 1.191.798 accesible al público. En ella, se describe un procedimiento de destilación para la obtención de acetona pura partiendo del producto en bruto obtenido en la oxidación directa en el cual la acetona en bruto, previa una destilación preliminar para la eliminación de los productos de bajo punto de ebullición es introducida en una columna de fraccionamiento (columna principal) en cuya parte superior se lavan en una zona de lavado, con soluciones alcalinas, los vapores de acetona; simultáneamente, los productos clorados secundarios son extraídos de la columna de fraccionamiento a modo de corriente lateral, y tratados en una columna secundaria.

30 La patente belga nº 696.324 describe un procedi-

372567



miento en el cual la columna secundaria para el tratamiento de la corriente lateral de producto secundario está sustituida por un aparato para la separación en fases, consiguiéndose, mediante la adición y mezcla de agua, el efecto deseado de separación y de extracción. La purificación de los vapores de acetona en la columna principal con soluciones alcalinas es utilizada también en este procedimiento.

El procedimiento según la Patente belga 703.248 constituye una variante del procedimiento de la Patente alemana 1.191.798. Para la purificación en la columna principal de los vapores de acetona en bruto se utiliza, en lugar de las soluciones acuosas alcalinas, una solución o suspensión de hidróxidos alcalinos o de carbonatos alcalinos en acetona de contenido mínimo de agua.

La purificación de los vapores de acetona con soluciones alcalinas en la columna principal de la instalación de destilación sirve para eliminar los indicios de impurezas de bajo punto de ebullición, que no han sido separadas por completo durante la destilación preliminar o que han vuelto a formarse durante el proceso de destilación. Si dichas impurezas, de un orden de magnitud de 1 a 50 p.p.m., llegan al producto puro, provocan una insuficiente estabilidad de la acetona, a la oxidación, que se mide mediante el ensayo que utiliza permanganato potásico (ensayo ASTM D 1363). Para muchos fines de aplicación de la acetona, el permanganato potásico no debe ser

372567



decolorado, en este ensayo, antes de 2 horas, y con frecuencia antes de 5 y más horas. Las impurezas que tienen que ser eliminadas en el lavado alcalino en la columna principal de la instalación de destilación están constituidas prevalentemente por propionaldehído (punto de ebullición 49°C.) y acroleína (punto de ebullición 52°C.); especialmente esta última, ya a partir de concentraciones de 1 p.p.m., provoca un perceptible empeoramiento de la estabilidad a la oxidación de la acetona.

La conocida purificación de los vapores de acetona con soluciones alcalinas, por ejemplo con solución de sosa caústica al 30% o con suspensiones o soluciones de hidróxidos alcalinos o carbonatos alcalinos en acetona de contenido mínimo de agua, aunque proporciona una acetona que satisface todos los requisitos de estabilidad a la oxidación, adolece sin embargo de los importantes inconvenientes siguientes:

En primer lugar, son necesarios, en la columna de destilación principal, dispositivos adicionales técnicamente complicados para poner en íntimo contacto con los vapores de acetona las soluciones alcalinas o las suspensiones alcalinas. Sin embargo, la acetona debe quedar en contacto con las soluciones alcalinas sólo el tiempo absolutamente necesario para la eliminación de las impurezas mencionadas, ya que, de otro modo, bajo la influencia de los álcalis, se producen indeseadas condensaciones. Además, las soluciones alcalinas no deben llegar en el interior de la columna hasta la parte de salida de la -

372567



columna de destilación, ya que allí se enriquecen los productos secundarios clorados, por ejemplo las cloroacetonas, que son saponificadas por la solución. Se forman así resinas que obstruyen rápidamente la columna. Por fin, al trabajar con soluciones alcalinas acuosas, es desventajoso el que el vapor de agua pase de las soluciones alcalinas a la corriente de acetona, con lo cual aumenta el contenido de agua del destilado. Esto puede evitarse mediante el empleo de una columna provista de un mayor número de fondos, o elevando la relación de retorno. Ambos medios requieren medidas técnicamente complicadas. Cuando se emplea una suspensión de hidróxidos alcalinos o de carbonatos alcalinos en acetona (Patente belga 703.248), aunque se evitan algunos de los inconvenientes anteriormente mencionados, el cuidadoso control de la concentración de los elementos alcalinos de la solución de acetona en circulación, la reposición de los álcalis consumidos y el tratamiento separado de la acetona que contiene álcali obligan, sin embargo, al empleo de considerables medios técnicos.

Constituye el objeto de la presente invención un procedimiento de purificación por destilación de acetona en bruto, obtenida por oxidación directa de propileno con oxígeno o con gases que contienen oxígeno en presencia de soluciones de catalizador constituídas por compuestos de un metal noble del 8º Grupo Secundario del Sistema Periódico



372567

y halogenuros de un metal pesado que se presenta en cuando  
menos dos grados de valencia, procedimiento caracterizado por  
separarse los productos secundarios de acetona de bajo pun-  
to de ebullición en una columna preliminar y conducirse la  
solución de acetona para purificar a la columna principal,  
110 en la cual se saca la acetona pura en 4 a 10 fondos debajo  
de la cabeza de la columna, en una relación entre la aceto  
na pura y el retorno a la columna principal de 1 a 7, se  
devuelve el producto de cabeza a la columna principal, des  
115 pués del enfriamiento, en un 99,5 a 95% en volumen al fon-  
do superior de la columna principal y en un 0,5 a 5% en vo  
lumen al recipiente de acetona en bruto, mientras que los  
productos secundarios de más alto punto de ebullición de  
la acetona en bruto, que se recogen sobre los fondos 1 a 7  
120 de la columna principal sobre la llegada de la acetona en  
bruto, son sacados desde allí y alimentados a la columna  
secundaria siguiente, desde la cual se destila como produg  
to de cabeza una solución enriquecida de acetona, eligién-  
dose una relación volumétrica entre el retorno en la colum  
125 na secundaria y la salida al recipiente de acetona en bru-  
to de 5 a 1 hasta 0,5 a 1, de modo que, en el colector de  
la columna secundaria, se obtiene una mezcla de productos  
secundarios de acetona en bruto y agua que no contiene más  
del 1% en peso de acetona.

130 Dado el estado actual de la técnica, debe consi-

372567



135 derarse sorprendente el que, en la purificación por destilación de la acetona en bruto por el procedimiento de la invención, no sólo se renuncie al lavado alcalino adicional, sino que al propio tiempo pueda obtenerse además una acetona más pura. El especialista no podía prever que a 4 - 10 fondos debajo de la cabeza de la columna principal fuera posible obtener una acetona esencialmente más pura que en la cabeza de la columna, ya que pertenece al nivel de la técnica el que la separación por destilación de una mezcla

140 en sus elementos es tanto más cuantitativa cuanto mayor es el número de los fondos contenidos en una columna.

145 La Tabla siguiente indica los resultados de la purificación por destilación, según la invención, de una acetona en bruto de un contenido de acetona del 10,5% en peso, en una columna con 55 fondos de campana en la parte de concentración. La llegada de acetona en bruto es de 120 kgs./h, con una relación de retorno de 7,2 : 1.

150 Fondo	Propionaldehído p.p.m./peso	Acroleína p.p.m./peso	Ensayo ASTM D 1363 (h)
Destilado	30 - 50	5	< 2
55º fondo	30 - 40	3 - 5	-
52º "	< 30	3	-
50º "	< 20	1 aprox.	-
155 45º "	5	no demostrable	> 20
40º "	5	1 aprox.	3

372567



160 Para el procedimiento de la invención, se emplea una instalación de destilación como la representada en el adjunto dibujo. La misma se compone de una columna de destilación preliminar, de una columna de destilación principal y de una columna de destilación secundaria, así como de un tanque de acetona en bruto, de los correspondientes refrigeradores, separadores y sistema de circulación forzada. Las bombas, accesorios y aparatos de medición no están representados en el dibujo.

170 Para el procedimiento según la invención, pueden emplearse columnas de destilación de cualquier tipo. Las columnas de fondos, por ejemplo con fondos de campana, de criba o de válvula, son particularmente adecuadas para la columna principal, ya que la salida de las corrientes laterales 7, 8, es decir de la acetona pura 7, es particularmente sencilla de realizar, desde el punto de vista técnico, debajo de la cabeza de la columna, y de la acetona 8 que contiene los productos secundarios de elevado punto de ebullición poco más arriba del punto de entrada de la solución de acetona en bruto. Sin embargo, pueden también emplearse columnas con cuerpos de relleno si, debajo de los puntos de las salidas laterales, se disponen en el interior de la columna anillos sobre los cuales se recoge el destilado.

175

180

372567



La salida de la acetona pura 7 se verifica en un fondo dispuesto de 4 a 10 fondos debajo de la cabeza de la columna principal, pudiendo entonces ser sacada tanto en fase líquida como también en fase de vapor. Si se extrae la acetona pura del mismo fondo de columna en forma de líquido o de vapor, y a continuación se enfría o se condensa, no se manifiestan diferencias de ninguna clase en cuanto a su composición química dentro de la precisión de medición analítica. También para la columna secundaria 11 pueden emplearse columnas de un tipo cualquiera, como por ejemplo columnas de fondos o de cuerpos de relleno. Sin embargo, para el procedimiento según la invención, pueden emplearse también columnas combinadas. En la parte de salida (sección - debajo de la entrada de la acetona para destilar), estas columnas pueden contener, por ejemplo, cuerpos de relleno, mientras que, en la parte de concentración de la columna (parte superior de la columna), están montados convenientemente unos fondos. Según la ilustración siguiente, la acetona en bruto es recogida en el recipiente 1 de acetona en bruto, previa separación de la solución de catalizador. Desde 1, la acetona en bruto pasa por el conducto 2 a una columna preliminar 3, donde, en las conocidas condiciones de una destilación extractiva, con agua como medio de extracción, los productos secundarios de punto de ebullición inferior al de la acetona son separados de la manera más

185

190

195

200

205

372567



completa posible. El producto del colector de la columna preliminar 3, que contiene también acetona, agua y productos secundarios de más alto punto de ebullición, por ejemplo cloroacetona, es alimentado por el conducto 4 a la columna principal 5. Esta columna está provista de un sistema de retorno forzoso 6 y posee una salida lateral 7 dispuesta de 4 a 10 fondos, y preferiblemente de 6 a 8 fondos debajo de la cabeza de la columna principal, así como otras salidas laterales 8, en uno o varios de los fondos, directamente encima de la llegada 4 de la acetona para purificar. For la salida lateral 7, la acetona pura es sacada a través del refrigerador 9. Por la salida 8, se sacan los productos secundarios clorados de más alto punto de ebullición y se alimentan por el conducto 10 al centro de la columna secundaria 11. En la columna secundaria, la acetona arrastrada se separa por destilación. El producto de cabeza de la columna secundaria 11 es condensado en el refrigerador 12 y devuelto parcialmente como retorno a la cabeza de la columna secundaria 11, y parcialmente alimentado por el conducto 13 al recipiente de acetona en bruto 1. La relación entre el retorno a la columna secundaria 11, y respectivamente a la salida al recipiente 1, es de 5:1 hasta 0,5:1, y preferiblemente de 1:1. El producto del colector, prácticamente exento de acetona, de la columna secundaria 11 es enfriado en el refrigerador 14 y conducido al separador

16



372567

15, donde se separa en una fase de cloroacetona oleosa, de alto peso específico, y en una fase acuosa, de más bajo peso específico. Ambas fases pueden ser eliminadas separadamente.

235 En la columna principal 5 se destila en la cabeza por el conducto 16 tanta acetona que la cantidad de producto de cabeza se encuentra, con respecto a la cantidad de acetona pura (salida 7), en la relación de aproximadamente 7:1. El producto de cabeza es devuelto por el conducto 17 en un 99,5 - 95% en volumen aproximadamente, y, preferiblemente en un 99 - 98% en volumen, a la cabeza de la columna principal 5, mientras que el 0,5 a 5% en volumen aproximadamente restante, y preferiblemente el 1 al 2% en volumen, llegan por el conducto 18 al recipiente de acetona en bruto 1, donde se mezclan con la acetona en bruto. De este modo, se evita, en la parte de concentración de la columna principal 5, un enriquecimiento de los productos secundarios de bajo punto de ebullición.

240

245

250 Sobre los procedimientos conocidos para la purificación por destilación de acetona en bruto obtenida por el procedimiento de oxidación directa, el procedimiento de la invención ofrece las esenciales ventajas siguientes:

Los elementos interiores adicionales de las columnas y los aparatos auxiliares para la limpieza de los vapores de acetona en bruto, así como el consumo de álcali, - quedan suprimidos. Además, se evitan las pérdidas de acetona

255

372567



provocadas por la acción del álcali. Además, la destilación resulta más sencilla, y por tanto de más seguro funcionamiento, a consecuencia de ello. Por fin, el contenido de agua de la acetona pura puede ser reducido apreciablemente.

260

Ejemplo

Para la purificación por destilación de acetona en bruto, se empleó un aparato de destilación que, sin embargo, se distingue del representado en la figura por la falta de la columna preliminar 3. La acetona empleada en la columna principal había sido obtenida por el conocido procedimiento de oxidación directa de propileno y sometida a una extracción por destilación. Su composición era la siguiente:

265

270

Acetona : 10,9% en peso, propionaldehido : aprox. 1 ppm; acroleína : - ; compuestos clorados de carbonilo con 3 átomos de C : 0,36%; metiletilcetona : 0,06 %; resto : agua.

275

Como columna principal 5, se emplea una columna de instalación de planta piloto provista de 60 fondos, en la parte de concentración. Mediante ensayos preliminares, se comprobó que el 53º fondo era el más favorable para la extracción de la acetona pura 7. Cada hora, se alimentan por el conducto 4 200 kgs de la acetona en bruto anterior a la columna principal 5. Una vez que en la instalación de destilación reinaron condiciones estacionarias, el balance de la acetona

280



372567

durante 24 horas arrojó los valores siguientes:

Carga :

285 Columna principal 5 : 200 kgs/h acetona en bruto de un con-  
tenido de acetona de 10,9% en peso =  
21,8 kgs/h de acetona al 100 % en -  
peso.

Extracciones :

290 Columna principal 5, fondo 53<sup>a</sup> a través del refrigerador 9 :  
19,60 kgs/h de acetona pura con 99,82 % en peso de acetona,  
0,18% en peso de agua (titulación con reactivo de K. Fis-  
cher), densidad  $d_{4}^{20} = 0,790$ , reacción al tornasol neutra,  
residuo de evaporación 0,0001 % en peso, ensayo al perman-  
ganato (ASTM D 1363) durante 20 horas; = 19,56 kgs/h de ace-  
295 tona al 100 %. Desarrollo de la destilación : desde la ca-  
beza de la columna por el conducto 18 hacia el recipiente  
de acetona en bruto 1, 1,52 kgs/h de acetona pura con 99,84%  
en peso de acetona, 0,16 % en peso de agua (titulación con  
reactivo de K. Fischer), ensayo con permanganato de potasio  
(ASTM D 1363) menos de 10 minutos ; = 1,52 kgs/h de acetona  
300 al 100 % en peso.

Columna secundaria 11, curso del destilado desde la cabeza  
de la columna por el conducto 13 hacia el recipiente de ace-  
305 tona en bruto 1, 0,62 kgs./h de solución de acetona con un  
81,5 % en peso de acetona, 18,5 % en peso de agua (titula-  
ción con reactivo de K. Fischer); = 0,51 kgs./h de acetona



16

372567

al 100 % en peso.

Extracción total : 21,59 kgs/h

Pérdida por destilación : 0,21 kgs/h.

310 Esta solicitud que corresponde a la depositada en  
Alemania el día 18 de octubre de 1968 con el número P 18 03  
786.0, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigen-  
te Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del  
Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES  
=====

315 1). Procedimiento de purificación por destilación  
de acetona en bruto obtenida por oxidación directa de pro-  
pileno y de oxígeno o de gases que contienen oxígeno en pre-  
sencia de soluciones de catalizador, constituidas por com-  
puestos de un metal noble del 8º Grupo Secundario del Sis-  
320 tema Periódico y halogenuros de un metal pesado que se pre-  
senta en cuando menos 2 grados de valencia, caracterizado  
por separarse en una columna preliminar los productos se-  
cundarios de bajo punto de ebullición y conducirse la so-  
lución de acetona para purificar a la columna principal,  
325 en la cual se saca la acetona pura de 4 a 10 fondos debajo  
de la cabeza de la columna, en una relación entre la aceto-  
na pura y el retorno a la columna principal de 1:7, se devuel-  
ve el producto de cabeza de la columna principal, previo en-  
friamiento, en un 99,5 a 95% en volumen al fondo más alto



1969

372567

330 de la columna principal, y en un 0,5 a 5% en volumen al re-  
cipiente de la acetona en bruto, mientras que los produc-  
tos secundarios de la acetona en bruto, que tienen más alto  
punto de ebullición y que se recogen sobre los fondos 1 a  
7 de la columna principal encima de la llegada de la aceto-  
335 na en bruto, son sacados de allí y alimentados a la colum-  
na secundaria que viene a continuación, en la cual, como  
producto de cabeza, se destila una solución enriquecida de  
acetona, eligiéndose la relación volumétrica del retorno a  
la columna secundaria y de la salida al recipiente de la  
340 acetona en bruto de 5:1 a 0,5:1, de modo que en el colector  
de la columna secundaria se obtiene una mezcla de productos  
secundarios de acetona en bruto y agua que no contiene más  
del 1 % en peso de acetona.

2). Procedimiento según la reivindicación 1), ca-  
345 racterizado por el hecho de sacarse de la columna principal  
la acetona pura de 6 a 8 fondos debajo de la cabeza de la  
columna.

3). Procedimiento según las reivindicaciones 1)  
y 2), caracterizado por el hecho de que un 1 a 2% en volú-  
350 men del producto de cabeza de la columna principal es de-  
vuelto al recipiente de acetona en bruto y un 99 a 98% en  
volumen como retorno a la cabeza de la columna principal.

4). Procedimiento según las reivindicaciones 1)  
a 3), caracterizado por el hecho de que, en el producto de

372567



355        cabeza de la columna secundaria, la relación entre el volumen del retorno a la columna secundaria y el volumen de la salida al recipiente de acetona en bruto es de 1:1.

360        5). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado por el hecho de que, en el producto de colector de la columna secundaria, el contenido de acetona es inferior al 0,1% en peso.

365        6). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por el hecho de que, para la purificación de la acetona en bruto, se emplea como columna principal una columna de fondos o una columna de cuerpos de relleno.

370        7). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 6), caracterizado por el hecho de que, para la purificación de la acetona en bruto, se emplea como columna principal una columna combinada con cuerpos de relleno en la parte de extracción y con fondos en la parte de concentración.

375        8). Aparato para la aplicación del procedimiento de las reivindicaciones 1) a 7), caracterizado por estar constituido por una columna preliminar para la destilación por extracción de las partes de acetona en bruto de bajo punto de ebullición, por una columna principal provista de fondos o de cuerpos de relleno, o de fondos y de cuerpos de relleno, con una salida de la acetona pura que se encuentra de 4 a 10 fondos debajo de la cabeza de la columna, y

372567



380 una salida lateral, que se encuentra de 1 a 7 fondos por  
encima de la llegada de la acetona en bruto, para la se-  
paración de las partes de más alto punto de ebullición de  
la acetona en bruto, y por una columna secundaria que vie-  
ne a continuación para enriquecer la acetona extraída de  
385 dicha salida lateral.

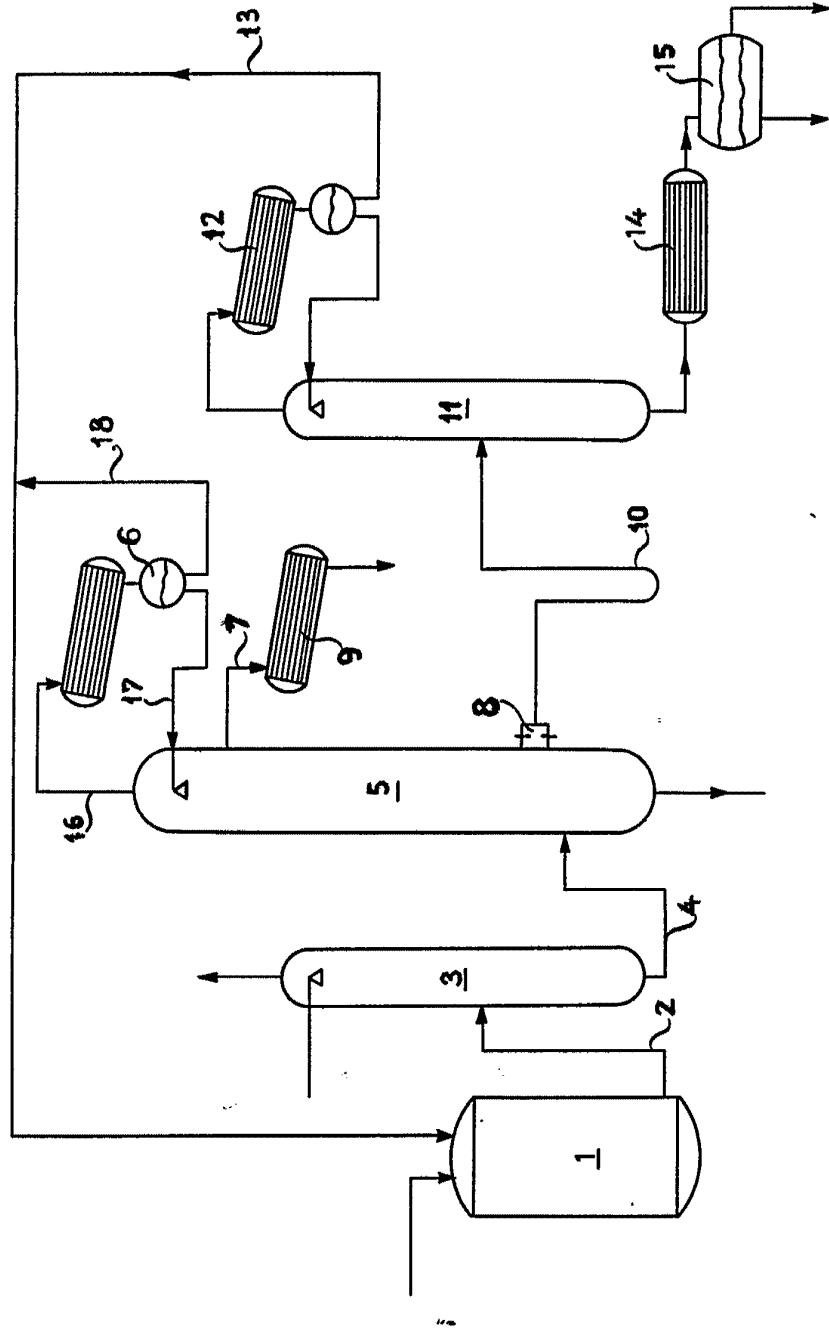
9). "PROCEDIMIENTO Y APARATO DE PURIFICACION POR  
DESTILACION DE ACETONA EN BRUTO OBTENIDA POR EL PROCEDIMIEN  
TO DE OXIDACION DIRECTA".

Esta memoria consta de diecisiete hojas foliadas  
390 y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 16 de Octubre de 1969

*bar*

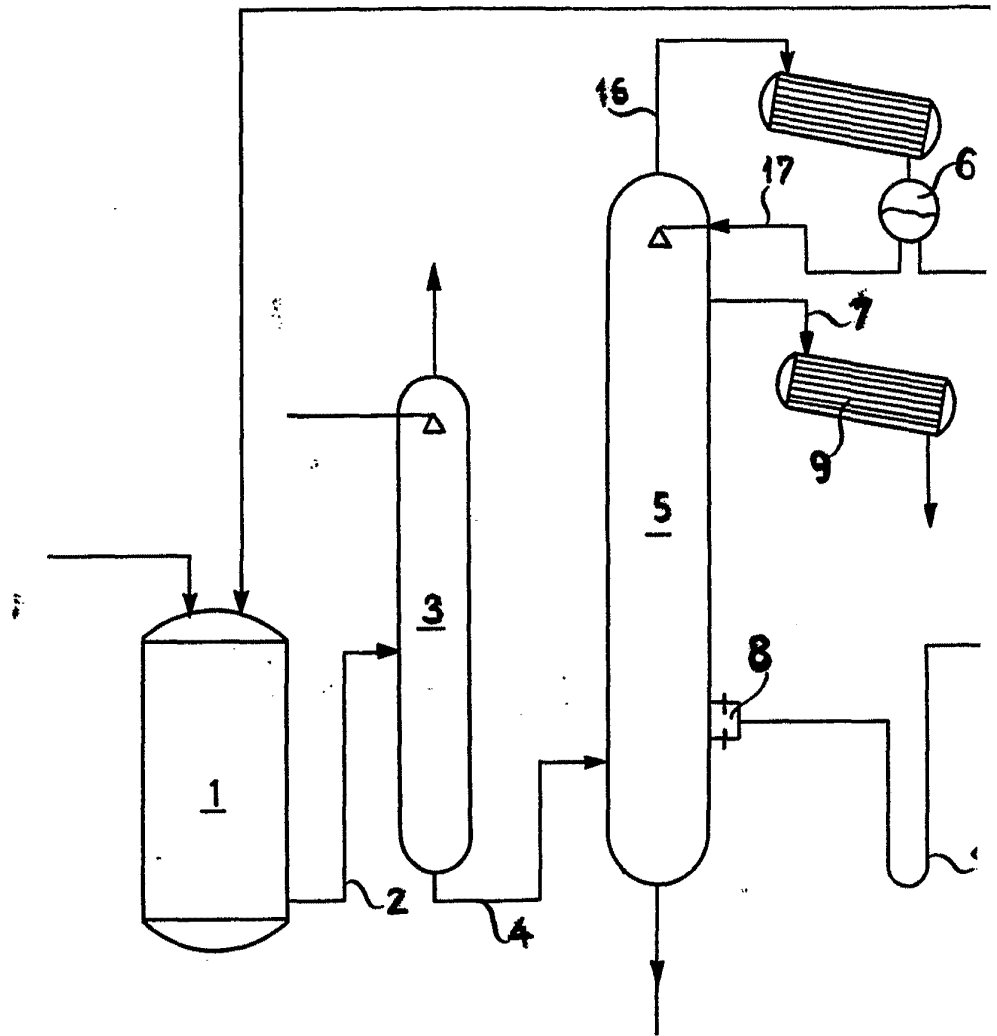
37



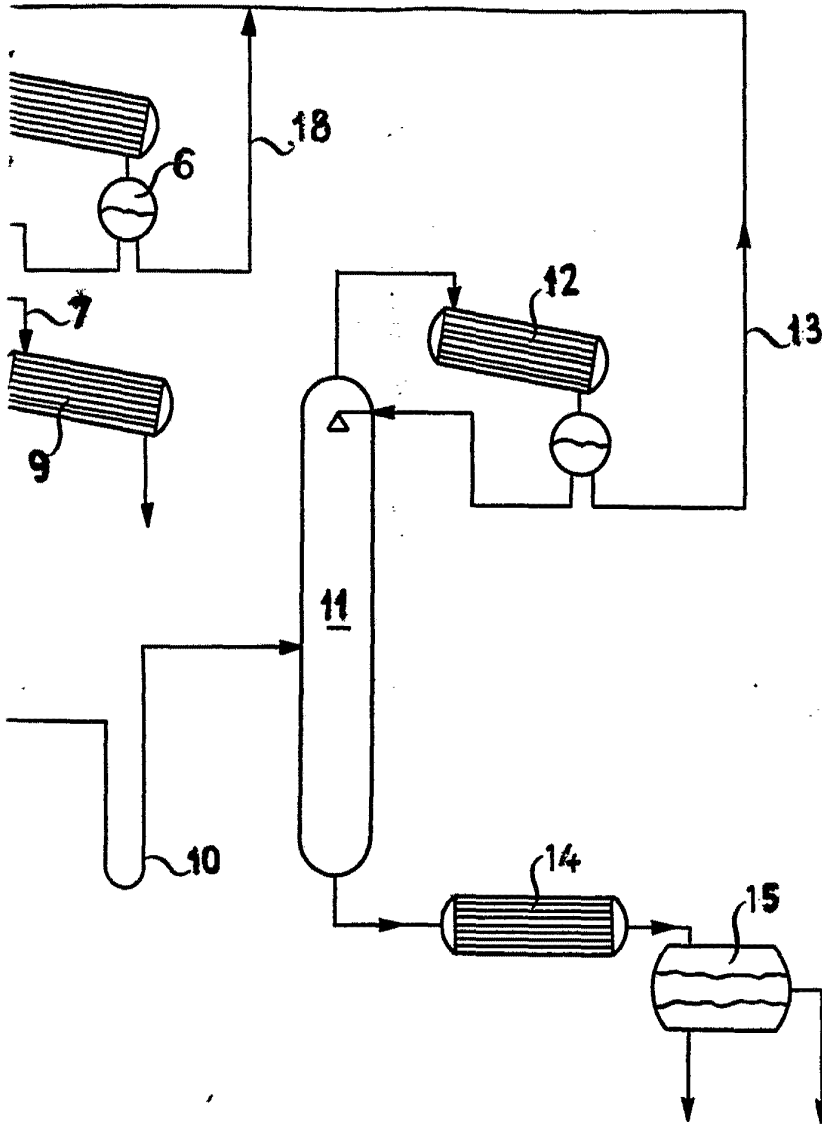
Escola variable  
Madrid, 16 Octubre 1969

FARBWERKE HOECHST AG.

372007



372367



Escala variable  
Madrid, 16 Octubre 1969