



256 045

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE NITRILO ACRÍLICO DE ALTO GRADO DE PUREZA", a favor de la firma italiana SICEDISON S. p. A., domiciliada en MILÁN (Italia), Via Príncipe Eugenio, núm., 5.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la obtención de nitrilo acrílico de alto grado de pureza, y particularmente apto para la producción de fibras textiles. El procedimiento en cuestión comprende como característica esencial un nuevo tipo de destilación, la cual se llamará destilación azeotrópica extractiva.

Más particularmente, el invento se refiere a la purificación de una solución acuosa de nitrilo acrílico obtenida por absorción en agua del acrilonitrilo, producido en un reactor, por reacción del acetileno con ácido cianhídri-

256045



- co sobre catalizadores de sales cúpricas. En general, estas aguas nitrílicas, además de contener una cantidad de acrilonitrilo entre los 5 y 30 g por litro, van acompañadas de muchas otras impurezas, como la metilvinilcetona, el divinilacetileno, el cianobutadieno, el lactonitrilo, el monovinilacetileno, el cloropreno y polímeros de dichos productos.
- 5.
- Es sabido que el acrilonitrilo puede obtenerse haciendo reaccionar el ácido cianhídrico con el acetileno a
10. cerca de $+80^{\circ}\text{C}$ en presencia de un catalizador constituido por cloruro cúprico, cloruro potásico y por pequeñas cantidades de cloruro sódico y haciendo absorber en agua los vapores provenientes del catalizador y ricos en acrilonitrilo.
- De ordinario el acrilonitrilo se separa de las aguas
15. nitrílicas mediante extracción con vapor de agua. Se obtiene así un producto bruto que contiene todavía todas las impurezas antes mencionadas. De este producto bruto, por destilaciones sucesivas que requieren no menos de 3 y hasta a veces 4 columnas diferentes de rectificación, se obtiene el
20. producto comercial.
- Tal producto comercial, aún obtenido con los medios onerosos que se han indicado, es apto para producir mediante
25. polimerización tipos especiales de fibras textiles de alta calidad. En particular, mientras algunas de las impurezas contenidas en las aguas nitrílicas, como el lactonitrilo, el acetaldehído, el cloropreno y el monovinilacetileno, pueden reducirse a valores tolerables, aunque ello sea de modo dispendioso, con los procedimientos ordinarios a que se ha hecho referencia anteriormente, otras impurezas, en
30. especial la metilvinilcetona, el divinilacetileno y el cia-

256045



- nobutadieno, permanecen en el producto final en porcentajes tales que no pueden ser tolerados en el empleo del acrilonitrilo para fibras particulares de alta calidad. Por ejemplo, con los procedimientos ordinarios no se logra reducir el contenido de metilvinilcetona por debajo de las 500 partes por millón (ppm), mientras el límite máximo tolerado es 100 p.p.m.
5. Se ha intentado eliminar estas impurezas con sistemas químicos, mediante reacción con sustancias particulares. En general, estos sistemas poseen el inconveniente de introducir en el acrilonitrilo vestigios de otras impurezas y de disminuir el rendimiento de acrilonitrilo a causa de las pérdidas inevitables ligadas a las operaciones de eliminación del reactivo de purificación.
10. El objeto del invento que aquí se expone es producir, a base de las aguas nítricas obtenidas en un proceso ordinario de síntesis de acrilonitrilo de acetileno y ácido cianhídrico, un acrilonitrilo en el cual no se hallen impurezas de naturaleza o en cantidad tal que estorben el empleo del acrilonitrilo para la producción de fibras sintéticas.
15. Otro objeto es obtener acrilonitrilo de particular pureza a partir de aguas nítricas, mediante un tipo particular de destilación azeotrópica y extractiva que en lo que sigue se llamará "destilación AZEX".
20. Otro objeto del invento que aquí se expone consiste en reducir las impurezas contenidas en el acrilonitrilo, y particularmente la metilvinilcetona, el divinilacetileno y el cianobutadieno, a valores admisibles para empleo del monómero en polimerizaciones destinadas a obtener fibras textiles de alta calidad.
25. 30.



256 045

Otros objetos todavía se desprenderán mejor de la descripción que sigue.

- Se sabe que la purificación del acrilonitrilo (que de ahora en adelante llamaremos, para mayor brevedad, ACN) eliminando la metilvinilcetona (que de ahora en adelante se llamará K), el divinilacetilo (que de ahora en adelante se llamará DVA) u otras impurezas por destilación simple, resulta difícil a causa del hecho de que las correspondientes temperaturas de ebullición son muy cercanas. Según los datos de la literatura, la temperatura de ebullición es, por ejemplo, de 78°C para el ACN y de 79-80°C para K.

- Se ha pensado en aumentar el intervalo de destilación llevándolo a cerca de 5,8°C, a fin de poder efectuar en mejores condiciones la separación de las sustancias antes mencionadas. Esto se puede lograr o bien añadiendo al acrilonitrilo anhidro la cantidad de agua necesaria para producir los dos azeótropos ACN.H₂O, K.H₂O, o bien procurando efectuar una destilación azeotrópica directamente sobre una agua nitrílica, es decir, sobre un ACN con fuerte exceso de H₂O.

- Se sabe que la temperatura de ebullición del azeótropo ACN-agua a la presión atmosférica es de cerca de 70°C, mientras la temperatura de ebullición azeótropo K-agua es de 75,8°C.

- Con una columna de gran eficacia resultaría por tanto teóricamente posible preparar por destilación el azeótropo agua-ACN del azeótropo agua-K. Pero en la práctica tal separación es muy difícil y, además de eso, este sistema de preparación no da resultados satisfactorios por el consiguiente arrastre de las otras impurezas, en especial el cia



256 045

nobutadieno y el divinilacetileno.

- Ahora, en conformidad con el invento que aquí se ex
pone, se ha descubierto que si se efectúa la destilación
azeotrópica del ACN-H₂O, a fin de separar este azeótropo de
5. las otras impurezas (como K, DVA, cianobutadieno) y sus azeó-
tropos con el H₂O, en presencia de ácido cianhídrico, la vo
latilidad del azeótropo ACN-H₂O (respecto al azeótropo K-
-H₂O) aumenta y la separación de los dos azeótropos resulta
posible. De tal modo es fácil obtener una separación neta,
10. en una columna eficiente de destilación, del azeótropo ACN-
-H₂O de los otros azeótropos formados por el agua con las
impurezas que se desean eliminar. Se ha logrado, por consi
guiente, destilando las aguas nitrílicas en presencia de
ácido cianhídrico, obtener en el destilado acrilonitrilo de
15. alta pureza, mientras las impurezas (en particular K y cia-
nobutadieno) permanecen en el residuo de destilación, disuel
tas en el agua, y se descartan.

La única figura del dibujo que se adjunta muestra,
en forma muy esquemática, el esquema de la instalación.

20. Siguiendo el esquema que muestra dicho dibujo, se ve
rá fácilmente que la destilación se desarrolla del siguien
te modo :

- La solución acuosa de acrilonitrilo, en la cual es-
tán contenidas las impurezas que se han señalado antes y en
la cual está disuelto ácido cianhídrico, se alimenta en 1 a
25. una temperatura de 70°C. En la base de la columna, en el
punto 2, se inyecta directamente vapor de agua, mientras más
abajo, en el punto 3, salen las aguas de descarga que contie
nen las impurezas que se desea eliminar. Los vapores que sa
len de la columna en el punto 4 se condensan en 5 y se reco
30.

256 045



- gen en el alambique 6, donde se separan en dos estratos, el acuoso, que contienen en disolución ACN, vuelve al conducto 1 para mezclarse con la solución acuosa que se alimenta, mientras el oleoso, formado por ACN puro y por el 3 a 5% en peso de agua, se retira en 7. En 8 los vapores procedentes de la cabeza de la columna se condensan parcialmente en un refrigerador de H_2O , del cual se separan las porciones de bajo punto de ebullición descargándolas a través del conducto 9, mientras el líquido condensado vuelve a la columna, con la posibilidad de ser también retirado para fines analíticos en 10.

Los detalles cuantitativos del modo de realización de la destilación se precisan en la parte E) del ejemplo que seguirá.

15. A fin de ilustrar mejor los resultados obtenidos con el procedimiento de destilación que aquí se describe, se da un ejemplo dividido en dos partes : en la primera (A) se exponen los datos obtenidos destilando agua que contenía ACN y otras impurezas, mientras en la segunda (B) se exponen los resultados obtenidos destilando la misma agua (con ACN y las demás impurezas) después de agregarle una cantidad determinada de HCN. Este ejemplo se debe entender como de finalidad meramente ilustrativa, sin que imponga limitación alguna al alcance de este invento.

25. EJEMPLO

A) 10.000 g de H_2O nitrífica obtenida por la reacción del ácido cianhídrico con acetileno y absorción consecutiva en H_2O de los productos de reacción, con la siguiente composición :



256 045

	Acrilonitrilo	20	g/l
	Metilvinilcetona	98	p.p.m.
	Lactonitrilo	4	g/l
	Acido cianhídrico	0,01	g/l
5.	Aldehído acético	0,02	g/l
	Cianobutadieno	0,2	g/l
	Divinilacetileno	33	p.p.m.

se destilan en una columna de destilación constituida por dos troncos; el inferior, que tiene un diámetro de 4 cm. y una eficacia equivalente a 16 platos teóricos; y el superior, que tiene un diámetro de 2,5 cm. y una eficacia equivalente a 30 platos teóricos. La alimentación (en la cúspide del tronco inferior) a la temperatura de 70° es de 1000 g/hora y la muestra se toma en el plato 10° del tronco superior en fase de vapor. Los vapores, al condensarse, se dividen en dos estratos, uno superior, oleoso, formado por nitrilo acrílico y cerca del 4% en peso de H₂O, y otro inferior, compuesto en la mayor parte por H₂O saturado de ACN que se devuelve a la columna mezclada al H₂O nitrílica de alimentación.

20. Empleando una relación de reflujo de 1 : 5, se obtienen los siguientes resultados :

1) Estrato oleoso destilado a 70°C (correspondiente al punto 7 del dibujo adjunto).

	Acrilonitrilo	167	g
25.	Agua	6,7	g
	Metilvinilcetona	500	p.p.m.
	Acido cianhídrico	10	p.p.m.
	Aldehído acético	15	p.p.m.
	Cianobutadieno	180	p.p.m.
30.	Divinilacetileno	350	p.p.m.



256 045

- 2) Estrato acuoso (13% del azeótropo destilado) = todo re
ciclizado.
- 3) Cabeza o porciones descargadas en la cúspide del refri-
gerador (manteniendo el reflujo en la base del refrige-
rador a 69,5°C)

5.

Acrilonitrilo	23	g
Agua	2	g
Metilvinilcetona	0,1	g
Acido cianhídrico	0,1	g
Aldehído acético	0,2	g
Cianobutadieno	0	
Divinilacetileno	0,12	g

10.

- 4) Descarga del fondo.

Acrilonitrilo	2	g
Lactonitrilo	38-40	g
Divinilacetileno	0,14	g
Cianobutadieno	2	g

15.

El resto es prácticamente agua que contiene la par-
te restante de metilvinilcetona.

20.

- B) 10.000 g de H₂O nitrífica obtenida por la reacción
del ácido cianhídrico con acetileno y absorción consecutiva
en H₂O de los productos de reacción de la misma composición
que en la parte A), salvo para el contenido de HCN, o sea :

Acrilonitrilo	20	g/l
Metilvinilacetona	103	p.p.m.
Lactonitrilo	4	g/l
Acido cianhídrico	2	g/l
Aldehído acético	0,2	g/l
Cianobutadieno	0,2	g/l
Divinilacetileno	30	p.p.m.

30.

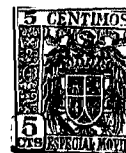


se destilan en la misma columna y en las mismas condiciones descritas en A), con una alimentación de 1000 g/h a 70°C, y una relación del reflujo de 1 : 5. Los resultados son los siguientes:

5. 1) Estrato oleoso destilado a 69°C.
- | | | | |
|--|-------------------|-----|--------|
| | Acrilonitrilo | 180 | g |
| | Agua | 7,5 | g |
| | Acido cianhídrico | 4 | g |
| | Metilvinilcetona | 90 | p.p.m. |
10. 2) Estrato acuoso (8% del azeótropo destilado) = todo reciclizado.
- | | | | |
|--|------------------|-----|--------|
| | Aldehído acético | 0,1 | g |
| | Cianobutadieno | 8 | p.p.m. |
| | Divinilacetileno | 30 | p.p.m. |
15. 3) Cabezas o porciones descargadas en la cúspide del refrigerador (manteniendo el reflujo en la base de dicho refrigerador a 65°C).
- | | | | |
|-----|-------------------|------|---|
| | Acrilonitrilo | 12 | g |
| | Acido cianhídrico | 16 | g |
| 20. | Aldehído acético | 1,9 | g |
| | Agua | 0,2 | g |
| | Divinilacetileno | 0,14 | g |
- 4) Descarga del fondo
- | | | | |
|-----|------------------|-------|---|
| | Acrilonitrilo | 4 | g |
| 25. | Lactonitrilo | 38-40 | g |
| | Divinilacetileno | 0,15 | g |
| | Cianobutadieno | 2 | g |

El resto es prácticamente agua que contiene la parte residual de metilvinilcetona.

30. Como aparece claro por cuanto se ha expuesto ante-



256 045

riormente y por el mismo ejemplo numérico, la ventaja principal del procedimiento que es objeto de este invento, consiste en la posibilidad de obtener por medios sencillos un acrilonitrilo de gran pureza.

5. Sin embargo, se derivan otras ventajas del procedimiento que aquí se ha descrito, ventajas que hacen posible un rendimiento más elevado y una conducción más fácil de la instalación. Estas ventajas resultarán claras a los expertos en este ramo de la técnica, por las siguientes consideraciones :
- 10.
- a) Según el sistema empleado de ordinario, el acrilonitrilo bruto (obtenido por extracción de una agua nitrílica), después de una primera destilación para la eliminación de las porciones de baja ebullición, se redestila en una columna (que aquí se llamará A) para eximir del ACN las porciones de alta ebullición. La columna de destilación que separa las porciones de alta ebullición (A) descarga por el fondo un producto rico particularmente en cianobutadieno, lactonitrilo y metilvinilcetona. La mezcla de fondo de la columna A, que corresponde cuantitativamente al 20% aproximadamente del producto bruto que se ha de destilar, se reelabora en los sistemas normales en una columna anexa de destilación (B), de la cual parte del producto (cabeza) (C) vuelve al ciclo, uniéndose al acrilonitrilo bruto, mientras otra parte (fondos) (D) se envía a la destrucción.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- El retorno de C al ciclo implica un empeoramiento de la calidad del mismo ciclo, por cuanto estas porciones de alta ebullición no se fraccionan bien con una columna simple, para eliminar este envenenamiento se han probado tratamientos químicos de depuración que implican una complicación de



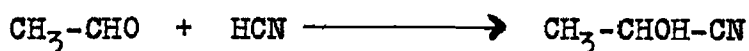
256 045

instalación y un empeoramiento de los rendimientos. Los fondos D enviados a la destrucción contienen todavía porcentajes discretos de acrilonitrilo, que de esta manera se pierde.

5. Con el sistema que es objeto de este invento, tales inconvenientes se eliminan porque las porciones de alta ebullición se separan directamente junto con las aguas de descarga en la base de la columna.

b) El ácido cianhídrico en exceso necesitado por la destilación según el invento, o también el exceso de HCN ya usado en el sistema usual y directamente alimentado a la reacción, no debe ser recuperado con métodos costosos ya sea por la instalación o por la operación, o bien descargado con pérdida de rendimiento, sino que puede ser devuelto directamente a la reacción.

15. De esto se deriva que el ácido cianhídrico contenido en estas descargas se vuelve a utilizar en el reactor para la formación de más acrilonitrilo, mientras que el acrilonitrilo puro contenido en las descargas viene a sumarse al de nueva producción. Además, también el acetaldehído reciclizado se utiliza para la formación de lactonitrilo. Ahora bien, si se considera las series de reacciones secundarias que llevan a la formación de lactonitrilo, a saber :



se deduce que, a causa de los equilibrios de reacción, la in



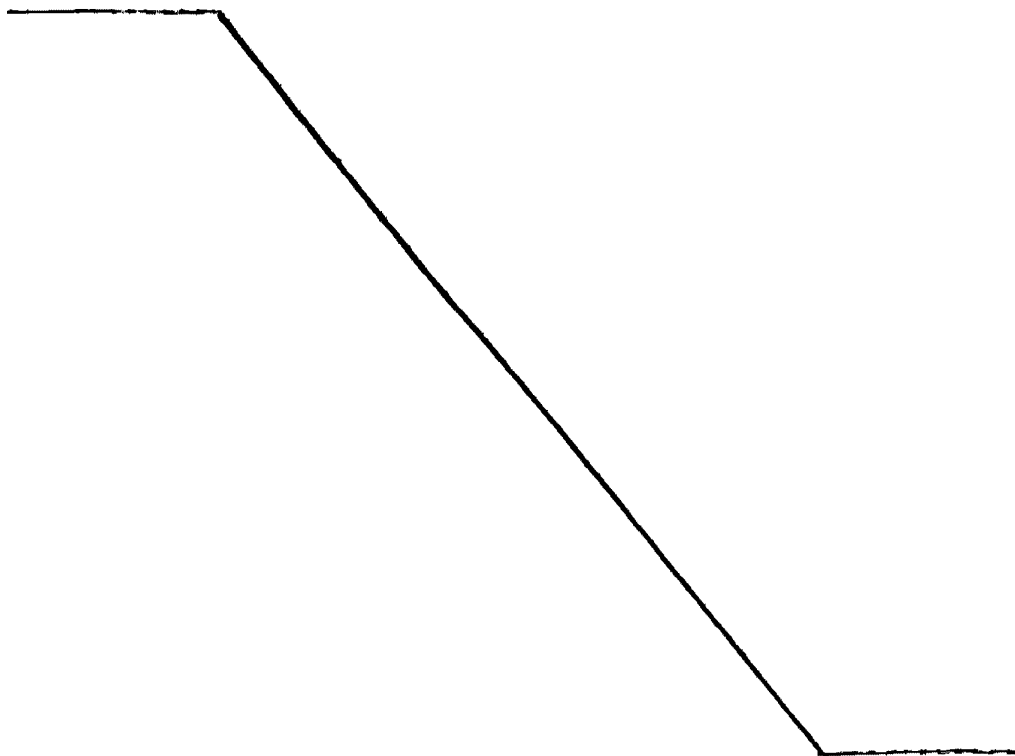
256 045

roducción de acetaldehído hace retroceder estas series de reacciones con menor consumo de acetileno y mayor utilización de éste para la formación de acrilonitrilo.

5. En efecto, se ha comprobado que aplicando el procedimiento de purificación que es objeto del invento que aquí se expone, se obtiene un mayor rendimiento de producción en el reactor.

10. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo en la descripción, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a cabo con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

= . =





= 13 =



N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana núm. 16 314, del 14 de febrero de 1.959:

5. 1. Procedimiento para la producción de nitrilo acrílico de alto grado de pureza, más particularmente referido a la purificación de acrilonitrilo bruto, obtenido en forma de solución acuosa mediante reacción de acetileno y ácido cianhídrico y absorción consecutiva en agua de los productos gaseosos de reacción que contienen como impurezas metilvinilcetona, cianobutadieno, divinilacetileno y otras impurezas, el cual procedimiento se caracteriza por el hecho de que consiste en destilar en continuo dicha solución acuosa en una columna de destilación, previa adición de una sustancia de carácter polar soluble en agua y que tenga la propiedad de aumentar la volatilidad del azeótropo agua acrilonitrilo en comparación con el azeótropo agua-metilvinilcetona.
- 10.
- 15.
20. 2. Procedimiento según la anterior reivindicación, que comprende la purificación de acrilonitrilo bruto, obtenido en forma de solución acuosa mediante reacción de acetileno y ácido cianhídrico y absorción consecutiva en agua de los productos gaseosos de reacción, y que contiene como impurezas metilvinilcetona, cianobutadieno, divinilacetileno y otras impurezas, que se caracteriza por el hecho de consistir en la destilación en continuo de dicha solución acuosa en una columna de destilación previa adición de una subs-
- 25.

256 045



tancia de caracter polar soluble en agua y dotada de la propiedad de aumentar la volatilidad del azeótropo agua-acrilonitrilo respecto al azeótropo agua-metilvinilcetona, retirando en un punto de la columna de destilación un vapor que, después de la condensación, se divide en dos estratos no miscibles, de los cuales el superior consiste principalmente en acrilonitrilo mientras el inferior está constituido por ácido cianhídrico y agua.

5.

10.

15.

20.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, que comprende la purificación de acrilonitrilo bruto, obtenido en forma de solución acuosa mediante reacción de acetileno y ácido cianhídrico y absorción consecutiva en agua de los productos gaseosos de reacción y que contiene como impurezas metilvinilcetona, cianobutadieno, divinilacetileno u otras impurezas, caracterizado por el hecho de que consiste en destilar en continuo la mencionada solución acuosa en una columna de destilación, previa adición de ácido cianhídrico, retirando en un punto de la columna situado aproximadamente a una tercera parte de la cúspide, vapor que, después de condensación, se divide en dos estratos no miscibles, de los cuales el superior consta principalmente de acrilonitrilo mientras el inferior está constituido por HCN y agua.

25.

30.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, que comprende la purificación de acrilonitrilo bruto, obtenido en forma de solución acuosa mediante reacción de acetileno y ácido cianhídrico y absorción consecutiva en agua de los productos gaseosos de reacción, y que contiene como impurezas metilvinilcetona, cianobutadieno, divinilacetileno u otras impurezas, caracterizado por el hecho de consistir en destilar en continuo la mencionada solución acuosa en una



columna de destilación, previa adición de ácido cianhídrico, retirando de un punto de la columna, situado aproximadamente a una tercera parte de la cúspide, líquido que se divide en dos estratos no miscibles, de los cuales el superior está

5. constituido principalmente por acrilonitrilo mientras el inferior consta de HCN y agua.

5. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 3, en el cual el ácido cianhídrico se añade a la solución acuosa de acrilonitrilo en forma de solución acuosa de ácido cianhídrico y en cantidad tal que la solución de acrilonitrilo obtenida contenga más de 0,4 g de ácido cianhídrico por litro.

10.

6. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que el mencionado ácido cianhídrico, en vez de ser agregado a la solución acuosa de acrilonitrilo, se emplea en exceso respecto al acetileno en la síntesis del propio acrilonitrilo, en cantidad tal que la solución acuosa de acrilonitrilo, obtenida mediante absorción en agua de los productos gaseosos de reacción,

15.

20.

contenga más de 0,4 g de ácido cianhídrico por litro de solución.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, que comprende la purificación de acrilonitrilo bruto, obtenido en forma de solución acuosa mediante reacción de acetileno y ácido cianhídrico y absorción consecutiva en agua de los productos gaseosos de reacción, y estando constituida tal solución por acrilonitrilo en cantidad comprendida entre 10 y 30 g/l de solución acuosa, conteniendo como impurezas metilvinilcetona, cianobutadieno y divinilacetileno, en cantidad variable entre las 5 y 1000 partes por millón, así

25.

30.



como lactonitrilo y aldehído acético en cantidad variable entre 0 y 10 g/l, caracterizado por el hecho de que la mencionada solución acuosa se alimenta, previa adición de ácido cianhídrico en cantidad superior a 0,4 g/l, con una columna de destilación, de preferencia subdividida en dos troncos de diámetro diverso o en todo caso de relleno mediante por lo menos dos estratos de anillos de diversas dimensiones, introduciéndose dicha solución en la columna en correspondencia con la zona de conexión de dichos troncos o estratos de anillos, mientras la extracción, en fase de vapor, se efectúa por encima del punto de alimentación, de modo que se permita, después de la insuflación de vapor de agua por el fondo de dicha columna, la separación de las porciones de baja ebullición que se han hecho salir por la cúspide y la descarga de las porciones de alta ebullición que contienen la mayor parte del agua de alimentación, en la base de la propia columna.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, que comprende la purificación de acilonitrilo bruto, caracterizado por el hecho de que la extracción o toma mencionada en fase de vapor, después de condensación, se separa en dos estratos no miscibles, de los cuales el inferior, que contiene HCN y agua, se recicla enviándolo a la alimentación de la columna o bien en otro punto de la misma columna.

9. Procedimiento, según la reivindicación 7, que comprende la purificación de acilonitrilo bruto, caracterizado por el hecho de que la relación entre el reflujo de la cantidad de mezcla condensada en la cúspide de la columna y la cantidad extraída en fase de vapor está comprendida entre 1 y 20.

256 045



10. Procedimiento según la reivindicación 7, que comprende la purificación de acrilonitrilo bruto, caracterizado por el hecho de que las descargas que salen por la cuspide de la columna y que contienen ácido cianhídrico y acrilonitrilo se reenvían al reactor empleado para la síntesis del acrilonitrilo.

11. Procedimiento para la producción de nitrilo acrílico de alto grado de pureza.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria, que consta de diecisiete hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de una lámina de dibujos.

Barcelona para Madrid, a 13 de febrero de 1.960.

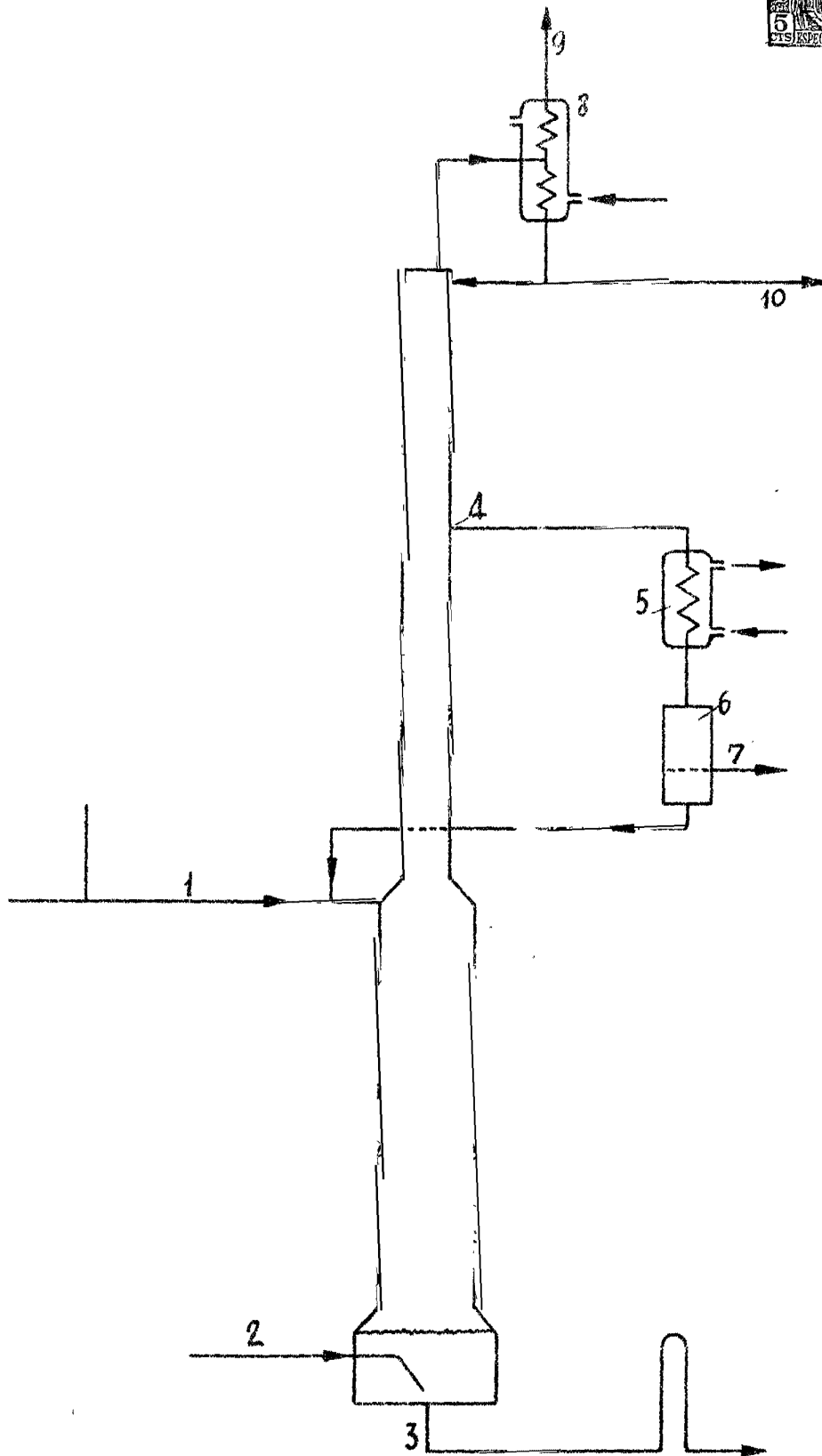
SICEDISON S. p. A.,

p. a.

JAIME ISERN

D. P.

tr : sb
R/.ag.



Barna. para Madrid,
a trece febrero 1960.
J. Isern,
P.P.