

32650



326500

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía,  
a favor de:

SOCIETA EDISON

sociedad anónima italiana, domiciliada  
en Foro Bonaparte 31, MILAN, Italia, re-  
lativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR ACROLEINA  
DEL ACRILONITRILO BRUTO"

=====

Inventores: Giorgio Caporali, Giuseppe  
Barberis, Natale Ferlazzo y  
Vittorio Penzo.

Prioridad: Solicitud de Patente en Italia  
nº 10029/65 del 4 mayo 1965.



326500

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de acrilonitrilo, por lo que se refiere a la acroleína, y más particularmente se refiere a un procedimiento para la eliminación de la acroleína del acrilonitrilo a través de un tratamiento térmico en un medio acuoso. - - - - -

El acrilonitrilo producido por una reacción catalítica en una fase gaseosa entre propileno, amoníaco y oxígeno está acompañado, como es conocido, por cantidades mayores o menores, según las condiciones de reacción y el catalizador utilizado, de subproductos de la misma reacción, entre los cuales los más importantes, desde el punto de vista de la cantidad, son: ácido cianhídrico y acetonitrilo, seguidos por acroleína, acetona, acetaldehído y otros subproductos en cantidades menores. - - - - -

Para obtener la eliminación, en particular, de la acroleína del acrilonitrilo obtenido por medio del proceso anteriormente citado, son conocidos en la técnica diferentes procedimientos que tienen el objeto de llevar el acrilonitrilo a un grado de pureza apropiado para la polimerización y en particular para la producción de fibras. -

Es conocido eliminar la acroleína del acrilonitrilo por destilación en presencia o no de agua, o después de



haber convertido la acroleína, producto volátil, en su cianhidrina, que es un producto de baja volatilidad. - - -

5. Sin embargo, el obtener por simple destilación acrilonitrilo que tenga un contenido de acroleína de menos de 5 ppm, como lo requieren las normas generalmente adoptadas para el producto conocido como "grado fibra", requiere operaciones difíciles y caras. Por otra parte, incluso cuando se transforma la acroleína en su cianhidrina, se hallan dificultades que son debidas a la considerable inestabilidad característica de este producto por la que, bajo ciertas condiciones específicas de trabajo, este producto se descompone parcialmente reponiendo la acroleína. - - - - -

10. Además, en los procesos de separación de acroleína del acrilonitrilo por destilación, debido a la muy fuerte tendencia tanto de la acroleína como de su cianhidrina a polimerizar, pueden surgir importantes inconvenientes debidos a la formación de polímeros en las diferentes columnas de destilación subsiguientes. - - - - -

15. Es conocido también que cuando la acroleína está presente como trazas en el acrilonitrilo, la acroleína se elimina por homopolimerización espontánea sin ninguna intervención particular por parte del operador. Sin embargo, en la práctica industrial, el acrilonitrilo producido a partir de propileno,  $NH_3$  y  $O_2$ , contiene siempre considerables cantidades de acroleína, por lo que la homopolimerización espontánea es prácticamente inoperante para los fines de la purificación del acrilonitrilo. - - - - -

20. Es conocido también que cuando la acroleína está presente como trazas en el acrilonitrilo, la acroleína se elimina por homopolimerización espontánea sin ninguna intervención particular por parte del operador. Sin embargo, en la práctica industrial, el acrilonitrilo producido a partir de propileno,  $NH_3$  y  $O_2$ , contiene siempre considerables cantidades de acroleína, por lo que la homopolimerización espontánea es prácticamente inoperante para los fines de la purificación del acrilonitrilo. - - - - -

25. Es conocido también que cuando la acroleína está presente como trazas en el acrilonitrilo, la acroleína se elimina por homopolimerización espontánea sin ninguna intervención particular por parte del operador. Sin embargo, en la práctica industrial, el acrilonitrilo producido a partir de propileno,  $NH_3$  y  $O_2$ , contiene siempre considerables cantidades de acroleína, por lo que la homopolimerización espontánea es prácticamente inoperante para los fines de la purificación del acrilonitrilo. - - - - -

326500

- 4 -

28



Así, es objeto de esta invención el proporcionar un procedimiento para la purificación del acrilonitrilo por lo que se refiere a la acroleína, libre de las desventajas de los procesos conocidos. - - - - -

5. Otro objeto de esta invención consiste en proporcionar un procedimiento para la purificación del acrilonitrilo, por lo que se refiere a la acroleína, capaz de producir un acrilonitrilo de alta pureza, incluso cuando se parte de un material bruto que contiene un alto porcentaje de acroleína. - - - - -
- 10.

Otro objeto es el de proporcionar un procedimiento para la purificación de acrilonitrilo, por lo que se refiere a la acroleína, que sea efectivo, simple y económico. - - -

15. Aún otro objeto de esta invención es el de proporcionar un procedimiento para la purificación de acrilonitrilo, por lo que se refiere a la acroleína, que permita eliminar la acroleína sin por ello sufrir ninguna pérdida de acrilonitrilo durante el proceso de purificación. - - - -

20. Estos y varios otros objetos más se alcanzan realmente por medio del procedimiento según esta invención, que ofrece también la ventaja de requerir solamente un equipo extremadamente simple para su ejecución, mientras que las operaciones necesarias son tales que permiten que este procedimiento se intercale perfectamente en una instalación de funcionamiento normal que trabaje a presión atmosférica o superatmosférica para la purificación del acrilonitrilo por lo que se refiere a todas las impurezas sin la desventaja de
- 25.



un equipo adicional o sin la necesidad de ingenios técnicos o de dispositivos tecnológicos particulares. - - - - -

5. Otra ventaja del procedimiento según esta invención, que influencia favorablemente la conveniencia económica del procedimiento y el rendimiento del producto, está proporcionada por el hecho de que la eliminación de la acroleína del acrilonitrilo tiene lugar sin que surja ninguna reacción secundaria que provoque pérdidas de acrilonitrilo o acetonitrilo, tales como sucede frecuentemente con la técnica conocida. - -

10. Aún otra ventaja del procedimiento según esta invención está proporcionada por el hecho de que durante la fase de purificación propiamente dicha del acrilonitrilo, por lo que se refiere a la acroleína, la desaparición de la última no está acompañada de la formación, en el medio acuoso, de ningún producto sólido o líquido inmiscible en agua. - - -

20. Según esta invención el acrilonitrilo bruto, obtenido a partir de la reacción catalítica en una fase gaseosa entre propileno, amoníaco y O<sub>2</sub>, se purifica de la acroleína permitiendo que este acrilonitrilo bruto sea absorbido en agua, después de separación del NH<sub>3</sub> no reaccionado, de modo que se obtenga una solución acuosa de dicho acrilonitrilo bruto que tenga un pH comprendido entre 7.5 y 11, obteniéndose dicho pH por adición de sustancias alcalinizantes a dicha agua de absorción o directamente a la solución en el caso de que se utilice para la absorción agua no alcalinizante; calentando y manteniendo luego dicha solución a una temperatura comprendida entre 70 °C y 150 °C durante un período

326500

28



de entre 1 y 60 minutos, sometiendo luego dicha solución a destilación y separando así el acrilonitrilo bruto que está substancialmente libre de acroleína. - - - - -

5. Según una forma de realización del procedimiento según esta invención, la purificación del acrilonitrilo bruto, por lo que se refiere a la acroleína, obtenido por medio de la reacción catalítica en una fase gaseosa entre propileno,  $\text{NH}_3$  y  $\text{O}_2$  se realiza del modo siguiente: - - - - -

10. La mezcla de gases, obtenida directamente de la reacción catalítica entre propileno,  $\text{NH}_3$  y  $\text{O}_2$ , compuesta de acrilonitrilo, ácido cianhídrico, acetonitrilo, acroleína, acetona, acetaldehído y cantidades menores de otras impurezas y que contiene, además, el exceso de los reaccionantes no convertidos, entre los cuales se encuentra el amoníaco, se lava continuamente a fin de eliminar dicho amoníaco, según métodos conocidos, tales como por ejemplo en una torre empacada de lavado, con ácido sulfúrico diluído, y que se mantiene a una temperatura ligeramente por encima del punto de rocío de los productos orgánicos, de modo que se evite cualquier condensación y se haga negligible la disolución de los mismos productos. La mezcla gaseosa liberada así del amoníaco y, dado el caso, enfriada, se envía entonces en un flujo continuo a una torre de placas o a una torre con otros cuerpos de relleno, a contracorriente con  $\text{H}_2\text{O}$  que tiene un pH entre 7.5 y 11, obtenido por medio de la adición de sustancias alcalinizantes tales como hidróxidos o carbonatos alcalinos, a presión aproximadamente atmosférica y a una temperatura de alrededor de la
- 15.
- 20.
- 25.



temperatura ambiente. La solución acuosa así obtenida se calienta entonces a una temperatura comprendida entre 70°C y 150°C y se envía a un recipiente apropiado donde se mantiene a dicha temperatura durante un período de 1 a 60 minutos.

- 5. Después de este intervalo de tiempo quedan solamente trazas de acroleína en la solución y la solución se envía a la destilación, que se realiza según métodos conocidos, por ejemplo por alimentación continua de la solución a la parte superior de una torre en cuya parte inferior se alimenta vapor de agua; los productos orgánicos disueltos se liberan así bajo forma de vapor junto con el vapor de agua, se condensan entonces y se envían a las operaciones sucesivas para la purificación del acrilonitrilo por lo que se refiere a las impurezas residuales. - - - - -

- 15. El acrilonitrilo bruto saturado de agua, así colectado contiene solamente trazas de acroleína que durante las fases operacionales subsiguientes se reducen espontáneamente a cantidades por debajo de 5 ppm, según lo que indica la literatura especializada. - - - - -

- 20. El valor más conveniente del pH de la solución que contiene los productos absorbidos por la mezcla gaseosa depende esencialmente de la temperatura y de la duración de la fase de calentamiento subsiguiente que se desea adoptar; los valores de pH según esta invención están comprendidos entre

- 25. 7.5 y 11; sin embargo, los valores inferiores a 8.5 demuestran ser poco eficaces, mientras que los valores superiores a 10, aunque eficaces, no son los preferidos; en realidad, el intervalo preferido queda entre 8.5 y 10. - - - - -

326500



- 8 -

28

La temperatura a la que se calienta la solución acuosa que contiene los productos absorbidos está comprendida entre 70°C y 150°C, y preferentemente entre 75°C y 90°C. - - -

5. La duración del calentamiento de la solución acuosa del acrilonitrilo bruto está comprendida entre 1 y 60 minutos, pero preferentemente entre 5 y 30 minutos. - - - - -

10. Dicha agua que absorbe los gases de reacción se suministra ya alcalinizada, o también no alcalinizada en el cual caso, después de la absorción de los gases, la solución así obtenida se alcaliniza por adición de productos alcalinizantes; como productos alcalinizantes dan resultados favorables, por ejemplo, los hidróxidos, o carbonatos de metales alcalinos, convenientemente disueltos en una solución acuosa; también los bicarbonatos de metales alcalinos pueden utilizarse como alcalinizantes, en tanto en la fase de calentamiento y de ebullición se conviertan en los carbonatos correspondientes. - - - - -

15. La cantidad de substancia alcalinizante se establece según su naturaleza y según el pH requerido. - - - - -

20. La presión a la que se realiza la absorción no es crítica y puede ser exactamente la conveniente para operar a presión atmosférica o a una presión ligeramente por encima de la atmosférica, según la presión a la que opera la instalación de purificación del acrilonitrilo en la que se ha intercalado el proceso según la invención. Tampoco es crítica la temperatura de absorción, pero, dado que el acrilonitrilo que se desea absorber es un producto más bien volátil, se

25.



prefiere una temperatura próxima a la ambiente. - - - - -

Los ejemplos siguientes se dan con el fin de ilustrar más claramente la idea inventiva de esta invención, sin limitar por ello el marco de protección de la misma. - - - -

5. Más específicamente, el ejemplo 6 se realizó a fin de ilustrar mejor la importancia del factor pH en el procedimiento según la invención, y en este ejemplo se describen ensayos realizados con valores variables de pH sobre muestras tomadas de la misma solución de partida, bajo una temperatura y una duración de calentamiento constantes. - - - - -
- 10.

#### EJEMPLO 1

- Los productos de la reacción catalítica en fase gaseosa entre propileno, amoníaco y aire, que comprenden, además de acrilonitrilo, acetonitrilo, ácido cianhídrico, acroleína, acetaldehído, acetona, agua, dióxido de carbono, monóxido de carbono y cantidades menores de otros subproductos, y también oxígeno, nitrógeno, propileno y amoníaco, después de haber transferido parte de su calor sensible para la generación de vapor y después de haberse enfriado a una temperatura de alrededor de 200°C, se envían a través de la conducción 1 (fig. 1) a la parte inferior de una torre de lavado 2 en la cual se elimina selectivamente el amoníaco. Para este fin, a través de la conducción 3, se hace circular por la torre 2, a una temperatura mantenida entre 85°C y 90°C, una solución acuosa que contiene 1-2 % de ácido sulfúrico y 30-40 % de sulfato amónico. - - - - -
- 15.
- 20.
- 25.

326500



5. El ácido sulfúrico consumido para neutralizar el amoníaco se repone introduciendo, a través de la conducción 5, ácido sulfúrico concentrado, mientras que a través de la conducción 4 se introduce agua para reponer las pérdidas debidas a la saturación de los gases y a la descarga del sulfato amónico en forma de una solución, como se describe posteriormente. - - - - -

10. A través de la conducción 6 se extrae continuamente o intermitentemente una cantidad tal de la solución que se descargue el sulfato amónico que se forma simultáneamente, si bien su concentración dentro del ciclo permanece a un nivel constante y correspondiente al grado indicado anteriormente. - - - - -

15. Los productos gaseosos de la reacción (libres del amoníaco), que tienen una temperatura entre 85-90°C, y que están saturados con vapor de agua, dejan la columna 2 y a través de la conducción 7 se envían a la parte inferior de la torre de absorción 8, donde se lavan con agua a contracorriente que absorbe y disuelve los productos orgánicos, el ácido cianhídrico y parte del dióxido de carbono, mientras que los compuestos gaseosos (nitrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, y el resto del dióxido de carbono y del propileno) se descargan a través de la conducción 10. - - - - -

20.

25. El agua de lavado se suministra a través de la conducción 9, a una temperatura de entre 20°C y 35°C, y llega de la torre de separación 16, como se aclarará posteriormente. Este agua tiene un pH igual a 10 y contiene disuelto aproximadamente 0.2 g/l de Na en forma de carbonato y bicarbonato.



En la parte inferior de la columna 8 se colecta una solución acuosa diluída de los productos de reacción, que tiene un pH de aproximadamente 7-7.5 y la composición siguiente: - - - - -

5.	Acrilonitrilo	1.32 %
	Acetonitrilo	0.11 %
	Acido cianhídrico	0.10 %
	Acroleína	0.2 %

y que contiene cantidades menores o trazas de otros subproductos. - - - - -

La solución obtenida deja la torre 8 a través de la conducción 12 y en 13 se añade a la misma, continuamente, una solución acuosa de NaOH en tal cantidad que su pH aumenta a 8.5. - - - - -

15. La solución alcalinizada se calienta entonces a 85°C en 14 por medio de un intercambio de calor con una solución hirviente que procede de 16 y atraviesa, calentada así hasta 85°C, un recipiente 15 en el cual el flujo de la solución permite un tiempo de contacto de 15 minutos. La solución, cuyo contenido de acroleína se reduce según la invención, entra finalmente en la torre 16 por la parte superior. En la parte inferior de esta torre se introduce por 17 una cantidad de vapor bajo presión, suficiente para eliminar de la solución todos los productos orgánicos volátiles disueltos en ella. - - - - -

Estos productos orgánicos volátiles se vaporizan

326500



junto con el vapor de agua en 18 y son enviados a 19 donde se condensan: el condensado se separa en 20 en dos fases, una superior, orgánica, y una inferior, acuosa. - - - - -

5. La fase acuosa se recicla hacia la torre 16 a través de 22, mientras que la fase orgánica, que está saturada con agua, constituye el producto purificado según esta invención. - - - - -

Esta última fase tiene aproximadamente la composición siguiente: - - - - -

10.	Acrilonitrilo	84.0 %
	Acetonitrilo	7.0 %
	Acido cianhídrico	4.8 %
	Acroleína	0.02 %
	Acetona	0.17 %
15.	Agua	4.0 %

sin considerar las trazas de otras impurezas. - - - - -

Con respecto al acrilonitrilo, el porcentaje de acroleína ha bajado de este modo desde 1.5 % a 0.024 %, esto es, se ha reducido a aproximadamente 1/60 del valor inicial. -

20. Un contenido tan bajo de acroleína no supone ya problemas para su ulterior eliminación definitiva, que tiene lugar espontáneamente en las fases subsiguientes de la purificación final del acrilonitrilo. - - - - -

25. La solución alcalina hirviente, liberada de todos los compuestos orgánicos volátiles, se colecta en el fondo de la torre 16, y se extrae a través de la conducción 9 y se re-

cicla a la fase de absorción después de haber sido refrigerada en 14 y en 11. Parte de la solución, sin embargo, se descarga a través de la conducción 23 en una cantidad correspondiente a la cantidad de agua introducida en el sistema de las torres 8 y 16 en forma de vapor. - - - - -

EJEMPLOS 2 - 5

Con un equipo que realiza substancialmente el mismo esquema que el ilustrado en la fig. 1 y con las mismas formas de proceder que las seguidas en el ejemplo 1, se realizaron una serie de ensayos en los cuales se variaron los tres factores: pH, temperatura y tiempo de calentamiento. - - - - -

Más particularmente, se sometió una solución acuosa de los productos de reacción, que contenía aproximadamente los siguientes componentes: - - - - -

15.	Acrilonitrilo	1.27 %
	Acetonitrilo	0.09 %
	Acroleína	0.028 %
	Acido cianhídrico	0.10 %
	Acetaldehído	0.012 %
20.	Acetona	0.001 %

sola o alcalinizada a varios valores de pH, a la fase de calentamiento a distintas temperaturas, durante tiempos diferentes, y finalmente se sometió a destilación a fin de recuperar los productos orgánicos disueltos. - - - - -

25. El destilado se analizó entonces a fin de establecer el contenido de acroleína. Asimismo, también se analizó



la solución acuosa subsiguiente a la fase de calentamiento.  
 Las condiciones y resultados se indican en la tabla siguiente: - - - - -

TABLA

Ejemplos n°	2	3	4	5
pH de la solución después de adición de NaOH	7.9	8.1	8.5	9.1
Fase de calentamiento, tiempo en minutos	8	8	20	19
Temperatura en °C	50	90	90	90
Composición de la solución después de la fase de calentamiento:				
Acrilonitrilo %	1.2	1.2	1.2	1.2
Acetonitrilo %	0.09	0.09	0.09	0.09
Acroleína %	0.022	0.006	0.002	trazas
Acido cianhídrico %	n.d	n.d	n.d	n.d
Acetaldehído %	0.012	0.012	0.012	0.012
Acetona %	0.001	0.001	0.001	0.001
Composición del destilado obtenido:				
Acroleína %	1.50	0.45	0.13	0.045
Acido cianhídrico %	4.2	3.7	3.0	1.6
Acetaldehído %	0.28	0.17	0.28	0.23
Acetona %	0.04	0.038	0.039	0.041
Acrilonitrilo )	los necesarios para alcanzar un total = 100			
Acetonitrilo )				



EJEMPLO 6

Una solución acuosa diluida obtenida por absorción en H<sub>2</sub>O de los productos de la reacción catalítica en una fase gaseosa entre propileno, amoníaco y oxígeno a fin de producir acrilonitrilo, y que tenía la composición siguiente:

	Acrilonitrilo	1.8	%
	Acetonitrilo	0.13	%
	Acroleína	0.03	%
10.	Acido cianhídrico	0.07	%

otras substancias en cantidades menores, se divide en cuatro porciones: una se deja como a tal (pH = 6) y a las otras tres se les añaden cantidades variables de hidrato de sodio de forma que se obtengan tres muestras que presentan respectivamente un pH de 7.5, 7.8 y 8.5. Dichas muestras se calientan a 70°C durante 60 minutos. A intervalos determinados se extraen muestras sobre las que se realizan análisis a fin de establecer la curva de desaparición de la acroleína de la solución con respecto al tiempo. En la tabla siguiente se indican todos los datos de los ensayos realizados:

Tiempos de extracción en minutos	Solución con un pH = 6 acroleína		Solución con un pH = 7.5 acroleína		Solución con un pH = 7.8 acroleína		Solución con un pH = 8.5 acroleína	
	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm
0	100	300	100	300	100	300	100	300
15	86	258	74	222	69	207	53	159
30	75	225	50	150	42	126	tr.	tr.
60	67	200	26	78	12	36	tr.	tr.



Como puede verse de la tabla anterior, si no se trabaja bajo condiciones de pH comprendidas dentro del intervalo según la invención, la acroleína en solución acuosa no se reducirá en su concentración a valores útiles para los fines del procedimiento según la invención, ni tan sólo con tiempos de calentamiento industrialmente inaceptables. -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

10. R E I V I N D I C A C I O N E S

1.- Procedimiento para eliminar acroleína del acrilonitrilo bruto, obtenido por medio de una reacción catalítica en fase gaseosa entre propileno,  $\text{NH}_3$  y  $\text{O}_2$ , liberado del  $\text{NH}_3$  no reaccionado, aplicable a instalaciones para la purificación de acrilonitrilo en las cuales se opera a presión atmosférica o por encima de la presión atmosférica, caracterizado porque dicho acrilonitrilo bruto se deja absorber en agua de tal modo que se obtenga una solución acuosa de dicho acrilonitrilo bruto que tenga un pH comprendido entre 7.5 y 11, obteniéndose dicho pH por la adición de sustancias alcalinizantes a dicha agua de absorción o directamente a dicha solución, sometiéndose luego dicha solución a calentamiento a una temperatura comprendida entre  $70^\circ\text{C}$  y  $150^\circ\text{C}$  durante un tiempo comprendido entre 1 y 60 minutos, y porque dicha solución se somete finalmente a destilación obteniendo así acrilonitrilo bruto purificado por lo que se refiere a la acroleína. - - - - -

- 17 326500

28 ABR.



2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el pH de dicha solución acuosa que contiene el acrilonitrato bruto disuelto está comprendido entre los valores de 7.5 y 11, y preferentemente entre 8.5 y 10. - - - - -

5.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la temperatura a la que se calienta dicha solución acuosa que contiene el acrilonitrilo bruto disuelto está comprendida entre 75°C y 90°C. - - - - -

10. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha solución acuosa se somete a calentamiento durante un tiempo comprendido entre 1 minuto y 60 minutos, y preferentemente entre 5 y 30 minutos. - - - - -

15. 5.- "PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR AGROLEINA DEL ACRILONITRILO BRUTO". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diecisiete hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y de una lámina de dibujos que la ilustra.

20.

BARCELONA, 28 ABR. 1966

P. A. M. CURELL SUÑOL

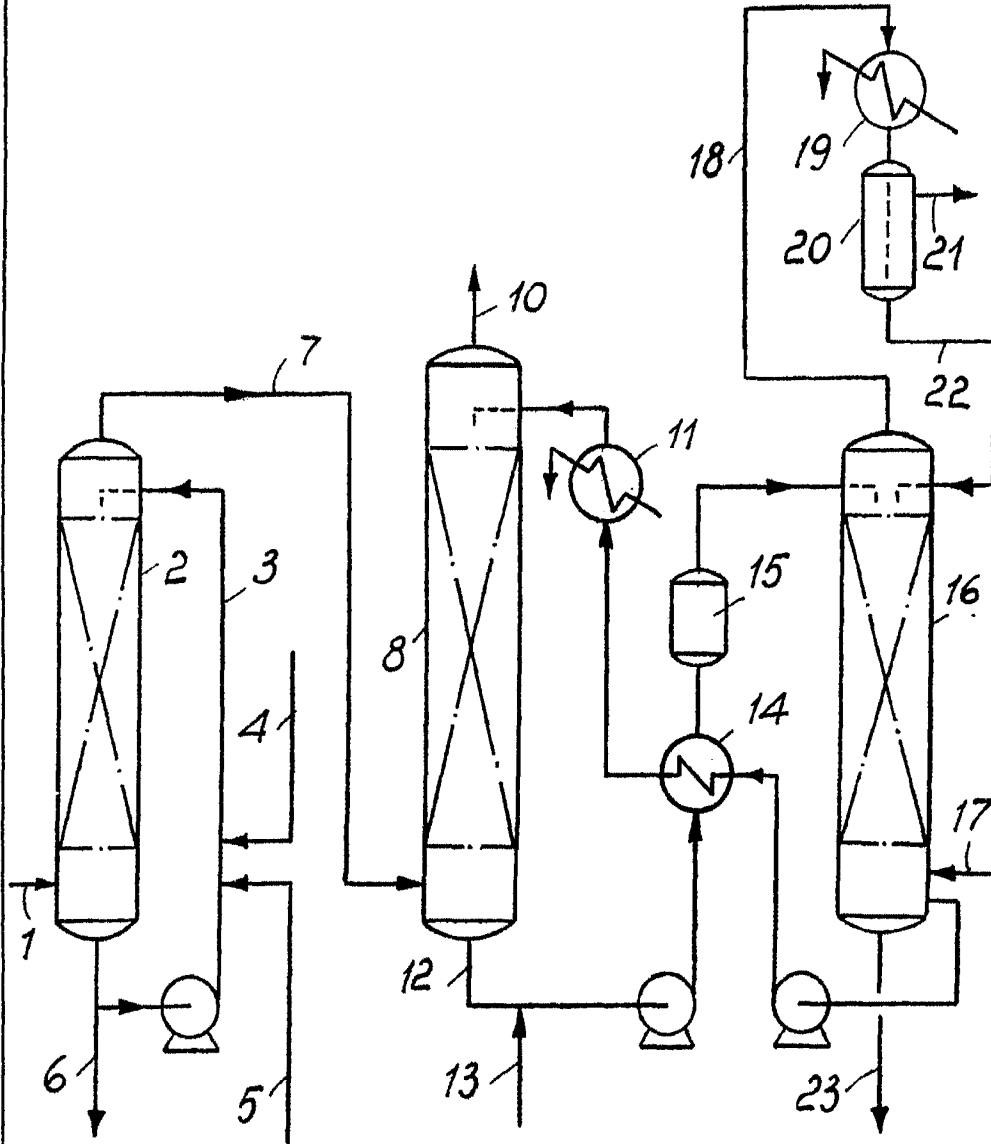
*Carbonell*

Por Poder  
Firmado: J. Carbonell

C.M.T.

39.6500

28



BARCELONA, 28 ABR. 1966

P. A. M. CURELL SUÑOL

*Carboner*

Per Peder  
Firmado: d. Carboner