

207301



19 MAYO 1939

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 429

SECCION TECNICA
REGISTRACION I/C
Bel / Col
D / C

# Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la separación continua de acrilonitrilo y acetonitrilo.

-----

*Solicitante:* OSTERREICHISCHE STICKSTOFFWERKE AKTIENGESELLSCHAFT, entidad austriaca, residente en St. Peter 224, Linz/Donau, Austria.

-----

Para la separación de acetonitrilo del acrilonitrilo en bruto, que se obtiene en la síntesis de este último a partir de propileno, amoniaco y oxígeno, o bien aire, ya se conocen distintos procedimientos, la mayoría de los cuales se basan en una

5.

19 MAR 1954

destilación extractiva, debiéndose buscar la razón principal para la distinta forma de llevar el procedimiento si el acetonitrilo está presente solamente en cantidades reducidas y se puede desechar o si el acetonitrilo está presente en unas cantidades que, por razones económicas, haga necesario la obtención y aprovechamiento del mismo.

5. Un procedimiento con el que se logra una obtención de acetonitrilo puro, anhidro, además de acrilonitrilo puro, se describe en la patente austriaca 228.188 según la cual la destilación extractiva, que se conduce de manera que la solución acuosa de acetonitrilo, que se obtiene por la cola de esta columna, contiene aún un cierto contenido en acrilonitrilo, se combina con una etapa de expulsión para la separación de los nitrilos de la cantidad principal de agua y con una ulterior destilación fraccionada de la mezcla de nitrilo acuosa, en la que el acrilonitrilo sirve como agente de arrastre del agua para la deshidratación del acetonitrilo, obteniéndose entonces en la cola de esta última columna el acetonitrilo anhidro.

10. Según una variante, en este procedimiento se puede emplear la solución nitrilada acuosa, que se obtiene en la absorción de los nitrilos de los productos de reacción gaseosos de la síntesis de acrilonitrilo mediante agua, sin previa concentración, separándose la gran cantidad de agua, introducida de esta manera al proceso de separación, no extrayéndose la solución de acrilonitrilo-acetonitrilo acuosa, que se obtiene en la destilación extractiva y que se ha de llevar a la



etapa de expulsión, por la cola de la columna para la destilación extractiva, sino algunos platos mas arriba, mientras la cantidad principal del agua se obtiene en la cola de la columna para la destilación extractiva.

5. El agua, que en la destilación extractiva se emplea como agente de extracción, se debe alimentar en la cabeza de la columna a una temperatura de unos 50 - 70° y no debe contener acetonitrilo para no perturbar el desarrollo de la destilación. El agua para
10. la absorción de los nitrilos de los gases de reacción si bien no debe contener acrilonitrilo, por el contrario se puede tolerar un cierto contenido en acrilonitrilo ya que la solubilidad del mismo en el agua es tan grande que no existe ningún peligro de disminuir
15. el rendimiento en acrilonitrilo durante la absorción. Por razones energéticas y de consumo de agua, sería deseable, si se pudiese emplear tanto como agua de extracción como también como agua de absorción, un agua que se obtuviese durante el transcurso del procedimiento,
20. ya que de esta manera se ahorraría la energía para el calentamiento del agua de extracción y se podría evitar la costosa preparación de agua fresca para los fines mencionados. Además se pueden ahorrar considerables gastos para la purificación de las aguas residuales.
- 25.

30. El agua que se obtiene en la cola de la columna de destilación extractiva del procedimiento conocido posee, sin embargo, un contenido en acetonitrilo muy elevado, ya que entre la ramificación de la corriente lateral y la cola de la columna solamente que



dan algunos pocos platos. Para liberar, sin embargo, el agua en la cola de la columna de expulsión de acetonitrilo hasta el grado de poder emplear este agua como agua de extracción, se precisaría en esta etapa de un considerable gasto de energía, ya que entonces se habrían de agrandar la columna y el reflujo en forma correspondiente y la columna por lo tanto se habría de ralentar más.

Se ha podido encontrar, sin embargo, un procedimiento basado en una destilación extractiva con una ulterior etapa de expulsión, en el que tanto el agua para la destilación extractiva, como también el agua para la absorción de los nitrilos, se puede llevar en circuito y a pesar de ello se evita un consumo de energía sobrelevado en la etapa de expulsión. Esta conducción en circuito del agua, bajo un modo de trabajo simultáneamente ahorrador de energía, es posible cuando, según la presente invención, la parte más baja de la columna de destilación extractiva asume la función de una etapa de expulsión, de manera que el agua en la cola, que allí se toma en una cantidad que corresponde a las necesidades de agua de extracción, se alimenta por la cabeza de la columna de destilación extractiva de nuevo como agua de extracción, mientras la solución de acetonitrilo diluida, acuosa, que ahora solamente contiene muy poco acrilonitrilo, ramificada como corriente lateral, se libera por expulsión de la cantidad principal de acetonitrilo y la fracción de cola que se obtiene en la salida de la columna y que aún contiene algo de acetonitrilo, se reci-



cla como agua de absorción.

- El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la separación continua de acrilonitrilo y acetonitrilo, que han sido obtenidos en la reacción de propileno con amoniaco y oxígeno, o bien aire, por absorción de los productos de reacción solubles en agua, introducción directa de la solución de absorción en una destilación extractiva con agua, como agente de extracción, obtención del acrilonitrilo libre de acetonitrilo por la cabeza de la columna de destilación extractiva, expulsión de la fracción que contiene acetonitrilo por la parte inferior de la columna de destilación extractiva, como corriente lateral, y separación del acetonitrilo azeotrópico de la cantidad principal de agua en una etapa de expulsión, a continuación de la destilación extractiva, que se caracteriza porque en la destilación extractiva la introducción de la mezcla a separar se efectúa en la mitad superior de la columna, preferentemente una columna de platos, y la ramificación de la corriente lateral que contiene acetonitrilo se efectúa como mínimo por encima del 10<sup>o</sup> plato de la columna desde abajo, preferentemente por encima del 15<sup>o</sup> plato de la columna desde abajo, esta parte de la columna por debajo de la ramificación de la corriente lateral representa como máximo la mitad de la altura total de la columna y entre el lugar de alimentación de la mezcla a separar y la salida de la corriente lateral se encuentra como mínimo 3, preferentemente como mínimo 5 platos, seleccionándose el caudal de la corriente lateral tan gran-
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



- de de manera que en la cola de la columna de destilación extractiva se obtenga tanta agua libre de acrilonitrilo y prácticamente libre de acetonitrilo, como agua de extracción se necesita en la cabeza de la columna de destilación extractiva y este agua se alimenta como agente de extracción en la cabeza de la columna después de una correspondiente graduación de la temperatura por enfriamiento, mientras el agua, que después de la expulsión de la cantidad principal del acetonitrilo se obtiene en la cola de la columna de expulsión, y que contiene como mínimo 300 ppm de acetonitrilo, se alimenta, asimismo después de correspondiente graduación de la temperatura, a la absorción de los productos de reacción acuosolubles de la síntesis del acrilonitrilo.
- 5.
- 10.
- 15.

- Como en este procedimiento el agua que abandona la etapa de expulsión se conduce en circuito, no es necesario liberarla totalmente del acetonitrilo, para lo que se necesita una gran cantidad de energía. La cantidad del acetonitrilo reciclada con el agua de absorción no deberá sobrepasar, sin embargo, convenientemente la cantidad de este nitrilo contenida en los gases de reacción. Como en la etapa de expulsión ahora solo están presentes reducidas cantidades de acrilonitrilo, no es de temer una impurificación de la fracción de cola por el acrilonitrilo.
- 20.
- 25.

- La temperatura que se presenta en el lugar de la toma de la corriente lateral se encuentra solo muy poco por debajo de la temperatura de ebullición del agua, ya que la concentración del acetonitrilo, que re-
- 30.



- duce el punto de ebullición del agua, es muy reducida. La temperatura en la cabeza de la columna para la destilación extractiva se encuentra en unos 67-70°C. Esta varía algo con las condiciones de presión en la columna y se influencia también si existen o no cantidades dignas de mención de ácido cianhídrico. En la cola de la columna existe la temperatura de ebullición del agua pura. Como de la cola de la columna se extraen cantidades exactamente prescritas de agua es conveniente regular el nivel del agua en el depósito de la cola a través de la cantidad de corriente lateral que se extrae.
- 5.
- 10.

- El contenido en acrilonitrilo de la corriente lateral se determina, entre otros, por el número de platos que se encuentran entre la ramificación de la corriente lateral y el lugar de alimentación de la mezcla a separar. Como el efecto de separación es sin embargo muy fuerte, bastan 3 platos para mantener el contenido en acrilonitrilo de la corriente lateral en valores tolerables. Preferentemente deberá ascender el número de platos intermedios, como mínimo, a 5.
- 15.
- 20.

- Mediante el procedimiento según la presente invención se pueden economizar cantidades considerables de energía ya que la limpieza y el calentamiento del agua necesaria para la destilación extractiva se realiza en el transcurso de la destilación extractiva por sí misma y para ello no se consumen cantidades de energía adicionales. Además se puede realizar la etapa de expulsión, ya que se puede tolerar un contenido en acrilonitrilo en la cola de la columna,
- 25.
- 30.

19 MAYO 1969



-8-

en forma ahorrativa de energía, es decir que por regla general basta una proporción de reciclo de 1:1,5 hasta 1:8.

- Finalmente, el procedimiento de la presente invención resulta óptimo en relación con la economía del agua, ya que el agua se conduce continuamente en circuito y en el transcurso del procedimiento no precisa de ninguna reposición. Por el contrario, como en la síntesis de acrilonitrilo también se forma agua, que se precipita en la absorción de los nitrilos, se aumentará el agua que se conduce en circuito, debiéndose cuidar de una evacuación de agua fuera del circuito. Como, sin embargo, en el circuito de agua se enriquecen además en reducidas cantidades productos secundarios, tales como resinas acuosolubles y polímeros, que al sobrepasar un cierto límite de concentración puede conducir a sedimentaciones indeseadas y con ello también a atascos, se ha de cuidar de una eliminación continua de tales productos. Esto se puede realizar simultáneamente con la separación del agua en exceso, si el agua en exceso, no se extrae como sería evidente en cualquier lugar arbitrario del circuito, sino esta cantidad se extrae de la cámara de calentamiento de la columna de expulsión. Esto no solamente trae consigo la ventaja de evitar pérdidas de acrilonitrilo, porque el acetonitrilo se expulsa como componente más fácilmente volátil de la cámara de calefacción, sino que permite además una extracción aumentada de los componentes resinosos, ya que estos se enriquecen en gran escala en la cámara de calefacción de la columna.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



- de expulsión con relación a la salida de la cola de la columna a la que se recicla la absorción por la evaporación existente en la cámara de calefacción. Esta cantidad de agua retirada se desecha en forma adecuada o se destruye. Si la columna para la destilación extractiva se calentase con vapor directo, entonces se debe cuidar también de la extracción de este agua, introducida adicionalmente, mediante evacuación fuera de la cámara de calentamiento de la etapa de expulsión.
- 5.
10. La realización práctica del procedimiento según la presente invención se describe con más detalle a base de la figura 1 adjunta. En esta figura 1, 1 significa la torre de absorción en la que por 2 se introducen los gases de reacción de la síntesis del acrilonitrilo. Esta torre se alimenta en 4 con la cantidad de agua necesaria para la absorción. Los gases no absorbidos salen en 3 por la parte superior de la torre, la solución acuosa, nitrilada, se extrae en 5 por el fondo de la torre 1 y en 6 se introduce en la columna 7, preferentemente una columna de platos de campana o de platos ranurados, en la que se efectúa la destilación extractiva. A esta columna se alimenta a través de la tubería 9, por la cabeza, el agua de extracción que se extrae de la cola 8 de la columna 7. En 10 se extrae la corriente lateral acetónitrilada. El nivel del líquido en la cola 8 de la columna 7 está regulado. Si éste sube se aumenta automáticamente la extracción de la corriente lateral hasta que en la cola se presenta de nuevo el nivel deseado. En la cabeza de la columna
- 15.
- 20.
- 25.
30. se extrae por 11 una mezcla azeotrópica de acriloni-



- trilo y agua que, o bien se recupera a través de 12 y se alimenta a la deshidratación, o en 13 se recicla a la columna 7. La corriente lateral extraída en 10 se separa en la columna de expulsión 14 en una fracción rica en acetonitrilo que sale en 15 por la cabeza y en un agua acetonitrilada. Del acetonitrilo acuoso, que sale en 15, se alimenta una parte en 17 como reciclado, mientras la otra parte se alimenta a través de 16 a la ulterior elaboración. De la salida de la cola de la columna 14 se extrae en 18 el agua y se recicla a la torre de absorción 1, mientras de la cámara de calefacción 19 de la columna de expulsión se extrae el agua en exceso junto con las partes resinosas 20.

Ejemplo -

15. Los gases de reacción que abandonan el reactor de síntesis, que por hora contienen 176 g de agua, 135 g de acrilonitrilo, 16 g de acetonitrilo, 710 g de nitrógeno, 78 g de otros restos gaseosos y 21 g de otros compuestos orgánicos, tales como ácido cianhídrico, acroleína o bien compuestos de estos dos productos, se introducen en la torre de absorción, una columna de anillos Raschig de 100 mm de diámetro 3 y m de altura de relleno, con un tamaño de los anillos de 8 x 8 mm y por hora se lava con 6.000 g de agua que en mezcla contiene 5 g de acetonitrilo y 17 g de otros componentes orgánicos. Por la cabeza de esta torre se extraen por hora 710 g de nitrógeno y 78 g de otros gases. La solución que se obtiene en la cola de la columna, por hora 135 g de acrilonitrilo, 21 g de acetonitrilo en 6.176 g de agua además de 38 g de otros com
- 20.
- 25.
- 30.



-11-

- ponentes orgánicos, se introduce, después de un precalentamiento a 88°, en el 30° plato desde abajo en la columna 7, una columna de platos ranurados (columna de Oldershaw) de 60 mm de diámetro y 60 mm de distancia entre platos, que en total posee 49 platos y en el depósito de la cola se calienta con vapor directo (500 g de vapor agua por hora). La temperatura en el lugar de introducción asciende a 88°C. La columna se alimenta por la cabeza con 3.000 g de agua a 68°C que se extrae de la cola de esta columna y que se enfrió en forma correspondiente. La temperatura en la cabeza de la columna asciende a 67°C. Del producto de cabeza que se extrae se alimenta una parte de la mezcla, que se obtiene después de la separación de capas, como capa superior, y esto por hora, 5 g de agua, 133 g de acrilonitrilo y 15 g de otros componentes orgánicos, especialmente ácido cianhídrico a la obtención del acrilonitrilo (contenido en acetonitrilo inferior a 300 ppm), mientras el resto de la capa superior y toda la capa inferior, en total 38 partes de agua, 153 partes de acrilonitrilo y 19 partes de otros componentes orgánicos por hora, se recicla a la columna. En el 20° plato de la columna, desde abajo, en el que existe una temperatura de 99°C, se extrae una corriente lateral compuesta por hora de 6.671 g de agua, 2 g de acrilonitrilo, 21 g de acetonitrilo y 23 g de otros componentes y se introduce en la columna de expulsión 14, una columna de platos ranurados con 30 platos, efectuándose la introducción en el 20° plato desde abajo, en el que se ha graduado una temperatura de 97°C.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- Esta columna se calienta indirectamente mediante un serpentín de calefacción fluido por aceite caliente. En la cabeza de esta columna asciende la temperatura a 72°C. El producto de cabeza se vuelve a dividir. Una parte, compuesta de 4 g de agua, 2 g de acrilonitrilo, 16 g de acetonitrilo y 1 g de otros componentes, por hora, se extrae, mientras el resto, compuesto de 16 g de agua, 8 g de acrilonitrilo, 64 g de acetonitrilo y 4 g de otros componentes por hora, se recicla de nuevo a la columna. De la cola se extrae por hora una solución acuosa compuesta de 6.000 g de agua, 5 g de acetonitrilo y 17 g de otros componentes, se enfría a 15° y se recicla a la etapa de absorción, mientras de la cámara de calentamiento de la columna se extraen por hora 667 g de agua y 5 g de otros componentes. Esta solución acuosa se evapora en un evaporador a un vacío de 0,1 atm. abs. a 1/50 de su volumen y el resto de la evaporación se destruye por combustión.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Austria nº A 4813/68 de 20 de mayo de 1.968 acogéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se
- 25.
- 30.



19 MAR 1969

-13-

solicita Patente de Invención por 20 años en España:  
PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION CONTINUA DE ACRILONITRILLO Y ACETONITRILLO; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª - Procedimiento para la separación continua de acrilonitrilo y acetonitrilo, que han sido obtenidos en la reacción de propileno con amoniaco y oxígeno, o bien aire, por absorción de los productos de reacción solubles en agua, introducción directa de la solución de absorción en una columna de destilación extractiva con agua, como agente de extracción, obtención del acrilonitrilo libre de acetonitrilo por la cabeza de la columna de destilación extractiva, expulsión de la fracción que contiene acetonitrilo por la parte inferior de la columna de destilación extractiva, como corriente lateral, y separación del acetonitrilo azeotrópico de la cantidad principal de agua en una etapa de expulsión a continuación de la destilación extractiva, caracterizado porque en la destilación extractiva, la introducción de la mezcla a separar se efectúa en la mitad superior de la columna, preferentemente una columna de platos, y la ramificación de la corriente lateral, que contiene acetonitrilo, se efectúa como mínimo por encima del 10º plato de la columna desde abajo, preferentemente por encima del 15º plato de la columna desde abajo, esta parte de la columna, por debajo de la ramificación de la corriente lateral, representa como máximo la mitad de la altura total de la columna y entre el lugar de alimentación de la mezcla a separar y la salida de la corriente lateral se
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- encuentran como mínimo 3, preferentemente como mínimo 5 platos, seleccionándose el caudal de la corriente lateral tan grande de manera que en la cola de la columna de destilación extractiva se obtenga tanta agua libre de acrilonitrilo y prácticamente libre de acetonitrilo, como agua de extracción se necesita en la cabeza de la columna de destilación extractiva y este agua se alimenta, como agente de extracción, en la cabeza de la columna después de una correspondiente graduación de la temperatura por enfriamiento, mientras el agua, que después de la expulsión de la cantidad principal del acetonitrilo se obtiene en la cola de la columna de expulsión y que contiene como mínimo 300 ppm de acetonitrilo, se alimenta, asimismo después de la correspondiente graduación de la temperatura, a la absorción de los productos de reacción acuosolubles de la síntesis del acrilonitrilo.

- 2<sup>a</sup> - Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el contenido en acetonitrilo del agua que se obtiene en la cola, por hora, no sobrepasa aquella cantidad de acetonitrilo que por hora se lava de los gases de reacción.

- 3<sup>a</sup> - Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se efectúa una regulación de la economía del agua mediante toma de agua fuera de la cámara de calentamiento de la etapa de expulsión, mientras la cantidad principal del agua, que se vuelve a emplear para la absorción, se toma directamente de la salida de la columna.

- 4<sup>a</sup> - Procedimiento para la separación



13 MAYO 1969

continua de acrilonitrilo y acetonitrilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

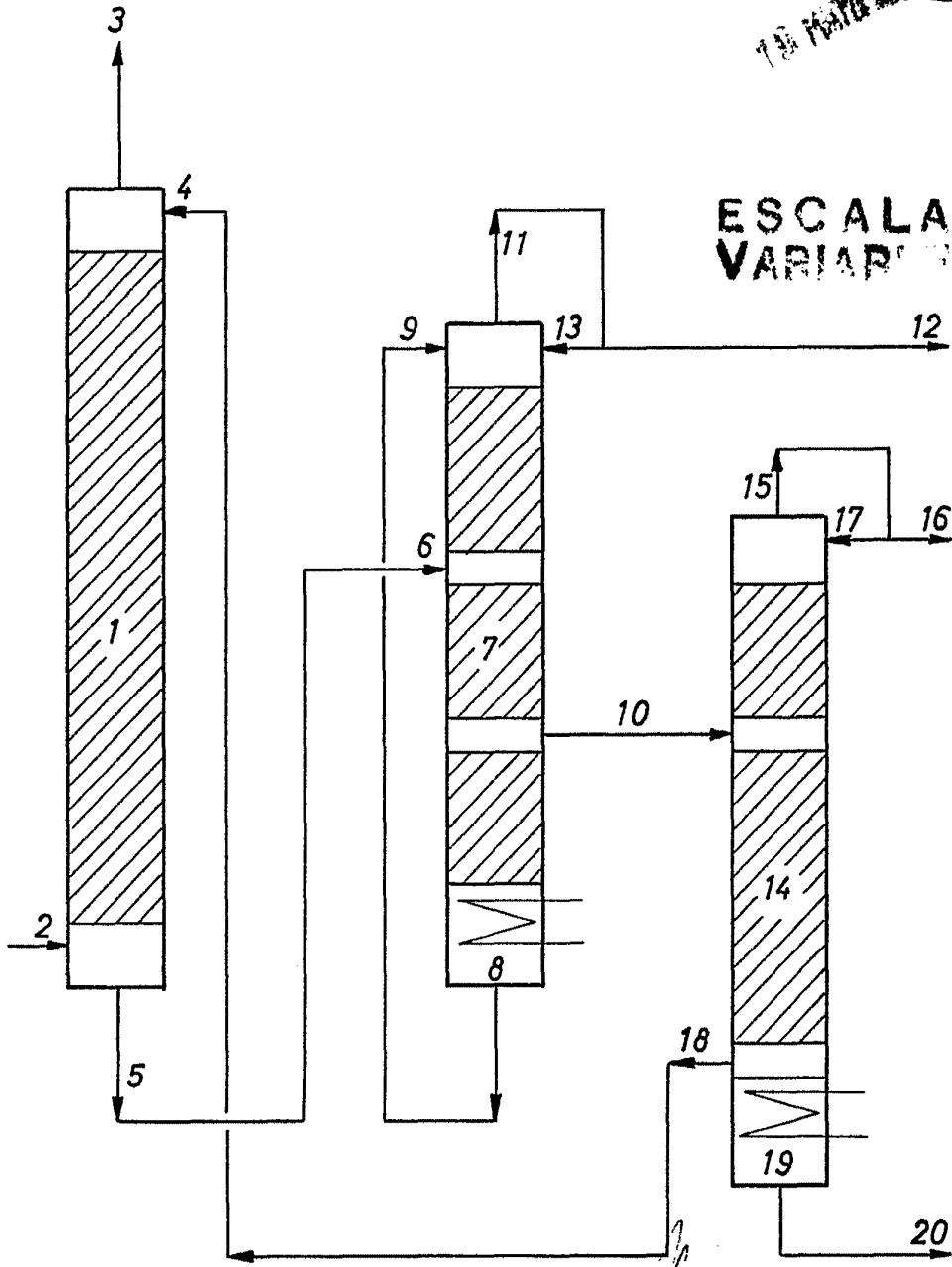
Madrid, 13 MAYO 1969

OSTERREICHISCHE STICKSTOFFWERKE AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ ACEBO Y MODER  
c/ Alameda F. Hernández 11



ESCALA  
VARIAP



*[Handwritten signature]*  
**19 MAYO 1960**  
OSTERREICHISCHE STICKSTOFFWERKE AKTIENGESELLSCHAFT  
Ingenieur- und Architekturbüro  
Dr. Ing. E. J. ...