

PATENTE DE INVENCION

408930

F.e. 19-8-75
↙Int. Cl.²: C07B,CMEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DEL ACRILONITRILO"
=====Solicitante: SNAM PROGETTI S.p.A.,entidad italiana, establecida en
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.-----
Prioridad: Solicitud de Patente No 31195 A/71,
depositada en Italia en
17 de Noviembre de 1971.

408930



La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la purificación del acrilonitrilo.

Más particularmente se refiere esta invención a un procedimiento para la purificación del acrilonitrilo de
5 ácido cianhídrico, de compuestos de naturaleza carbonílica, de acetonitrilo y de agua.

En los últimos años el interés comercial por el acrilonitrilo ha aumentado continuamente por su creciente empleo en el campo de las fibras sintéticas. Debido a la necesidad de producir el acrilonitrilo en cantidades siempre
10 mayores y en condiciones siempre más económicas, nuevos procedimientos de síntesis han venido a flanquear aquellos que se valen de la reacción de síntesis entre acetileno y ácido cianhídrico; entre los más importantes se encuentran
15 actualmente aquellos que están basados en la reacción de amonoxidación de propileno.

El acrilonitrilo (ACN) bruto obtenido con dichos procedimientos contiene en particular ácido cianhídrico (HCN), acetonitrilo (ACEN) y compuestos de naturaleza carbonílica
20 (RCO) tales como acetaldehído, acetona, acroleína, propionaldehído además de propionitrilo, benzol y alcohol alílico.

El contenido de dichas sustancias en el producto final debe ser reducido a límites muy bajos (por ejemplo, menos de 5 ppm., tanto para el ácido cianhídrico como
25 para la acroleína y menos de 100 ppm. para los compuestos carbonílicos considerados todos en conjunto); por consiguiente el procedimiento de purificación empleado para su remoción debe ser particularmente eficaz. Actual-

408930

16 NOV 1972

mente todos los procedimientos de purificación del acrilonitrilo se caracterizan por dos fases bien distintas:

- 5 - la recuperación del acrilonitrilo producido por la reacción de amonoxidación mediante absorción del mismo en agua;
- la purificación del acrilonitrilo recuperado en la fase mencionada.

10 La primera fase se compone esencialmente de dos etapas: en la primera es eliminado el amoníaco (mediante lavado en caliente de los gases de reacción con agua acidificada generalmente por ácido sulfúrico), mientras que en la segunda etapa se eliminan todos los gases inertes (mediante lavado en frío con agua).

15 El acrilonitrilo así recuperado en solución acuosa es enviado a la purificación (más adelante en esta descripción se hará referencia sólo a esta última fase) para alejar del mismo todos los subproductos de reacción formados y solubilizados en la segunda etapa mencionada.

20 Dichos subproductos son esencialmente, como ya se ha indicado precedentemente, ácido cianhídrico, acetonitrilo, compuestos carbonílicos, propionitrilo, benzol, alcohol alílico y están presentes en cantidades más o menos notables según los catalizadores usados y las condiciones de trabajo en que viene efectuándose la reacción de amonoxidación.

25 La purificación se efectúa actualmente mediante varios procedimientos. Uno de ellos prevé una separación extrac-

408930

16 NOV 1972



tiva de la solución acuosa de acrilonitrilo para la separación de la mayor parte del agua; alimentación de la corriente de compuestos orgánicos a una columna de rectificación separando de la parte superior de ésta HCN; destilación extractiva con agua de la fracción obtenida del fondo de dicha etapa de separación del HCN, obteniendo del fondo el acetonitrilo y de la parte superior la fracción conteniendo acrilonitrilo; destilación de dicha última corriente obteniendo de la parte superior la fracción de menor punto de ebullición constituida por agua y carbonilos y del fondo la corriente conteniendo acrilonitrilo; rectificación de dicha última corriente con separación del fondo de los productos de alto punto de ebullición (cianhidrina, polímeros e inhibidores) y de la parte superior el acrilonitrilo.

Un segundo procedimiento difiere del precedente por el hecho de que la separación del HCN es efectuada después de la destilación extractiva por separación del ACEN; en la columna extractiva se obtiene en la parte superior una mezcla de ACN y HCN libres de ACEN; en una sucesiva rectificación se separa de la parte superior el HCN.

Otro de los procedimientos conocidos comprende las etapas siguientes:

- formación de las cianhidrinas; eliminación del HCN mediante rectificación de la solución acuosa de acrilonitrilo; eliminación de los residuos de alto punto de ebullición constituidos por las cianhidrinas prece-



dentemente formadas, polímeros e inhibidores; destilación extractiva en agua para la separación del acetonitrilo; destilación para la eliminación de los carbonilos y del agua; purificación final para obtener acrilonitrilo
5 de grado polimerización.

Es de observar que en la técnica conocida la separación del acrilonitrilo de acetonitrilo y de HCN es efectuada en dos columnas separadas con consiguiente aumento del coste de la instalación y de su mantenimiento.

10 Se ha encontrado sorprendentemente que la eliminación del acrilonitrilo del acetonitrilo y del ácido cianhídrico puede ser efectuada en una única columna obteniendo acrilonitrilo estrictamente dentro de las especificaciones.

15 El objeto de la presente invención lo constituye un procedimiento para la purificación del acrilonitrilo del ácido cianhídrico, acetonitrilo, productos carbonílicos, cianhidrinas, nitrilos superiores, benzol, alcohol alílico, propionitrilo y otros compuestos presentes en la corriente acuosa de acrilonitrilo a la salida de la columna de lavado con un número de columnas sensiblemente reducido y con condiciones de trabajo menos severas respecto a los procedimientos de la técnica conocida.
20

En particular el procedimiento objeto de la presente
25 invención, además de permitir la purificación con menores costos, hace posible una mayor elasticidad y facilidad de conducción de las columnas, con garantía de producir acrilonitrilo estrictamente dentro de la especificación

408930



en cuanto a ácido cianhídrico y productos carbonílicos superiores, que los otros procedimientos hasta ahora conocidos.

5 El procedimiento de purificación objeto de la presente invención comprende las etapas siguientes:

a) separación del HCN del ACN mediante destilación extractiva con agua; en esta operación el HCN es descargado del fondo de la columna junto con el agua, mientras que el ACN es extraído de la parte superior.

10 En particular la separación es efectuada sobre la corriente acuosa descargada de la columna de absorción del acrilonitrilo y es llevada en forma tal que de la parte inferior es descargado el 30-90 %, preferentemente el 60-80 % en peso del HCN alimentado, con pérdidas
15 de ACN del todo despreciables. En el curso de la operación, el ACEN presente en la corriente descargada de la columna de absorción es separado del acrilonitrilo y más exactamente es descargado del fondo conjuntamente con el HCN.

20 b) Separación del ACN, siempre en la mencionada columna de destilación extractiva, de todos los compuestos carbonílicos presentes en la alimentación de la misma. En particular operando con agua a un pH comprendido entre 5,5 y 7,5, en las condiciones del punto a), adecuadas para
25 la separación del HCN, los productos carbonílicos son descargados en el fondo bajo forma de cianhidrinas mientras que el acrilonitrilo bruto descargado por la parte superior resulta ya estrictamente dentro de la especi-

408930

16 NOV 1972



ficación en cuanto a los compuestos arriba mencionados.

Ello es factible con un adecuado control del pH de las aguas circulantes en el ciclo de purificación constituido por la columna de absorción, la columna extractiva y la columna de recuperación de las aguas.

El valor del pH en las aguas del ciclo debe ser siempre superior a 5,5; por otro lado, el uso del agua con pH mayor que 7,5 debe ser evitado a causa de la posibilidad de polimerización del ACN y del HCN, y de que se produzcan reacciones secundarias de otra clase que en todo caso resultan peligrosas para la conducción de la columna.

La adición del compuesto aditivo para mantener el pH en el campo deseado puede ser hecho en cualquier punto del ciclo. Como aditivos se usan sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, como por ejemplo carbonato, fosfato, acetato de sodio o calcio y ácidos como ácido acético, fosfórico.

c) Separación del agua de saturación contenida en el ACN bruto proveniente de la columna de destilación extractiva mediante separación extractiva bajo vacío.

En particular los vapores salientes de la parte superior de la columna son enviados en un deflector; la corriente líquida descargada por el mismo, constituida esencialmente del éter-azeotrópico acilonitrilo-agua, es sometida a una eliminación de mezcla para permitir la recuperación del ACN (que es nuevamente realimentado) mientras que la corriente gaseosa que sale de la misma,

408930

16 NOV 1952



y conteniendo todo el ácido cianhídrico presente en el acrilonitrilo bruto descargado de la columna de destilación extractiva es condensado y luego nuevamente reciclado en esta última, para permitir la recuperación y la eliminación, respectivamente, del ACN y del HCN. La corriente de fondo, constituida esencialmente por acrilonitrilo, es enviada a una última etapa de purificación para la eliminación de las eventuales pequeñas cantidades de productos de polimerización formadas, de los inhibidores utilizados además del benzol, propionitrilo, alcohol alílico y de los compuestos orgánicos de alto punto de ebullición, solubles, eventualmente presentes.

Aparecen evidentes las ventajas que el ciclo objeto del presente invento ofrece respecto a los procedimientos de purificación hasta ahora conocidos y precedentemente descritos. En efecto:

a) La separación del HCN mediante destilación extractiva permite ante todo eliminar la columna de rectificación del HCN presente en los procedimientos de la técnica conocida; ofrece además mayores garantías en la obtención del ACN en especificación respecto al ACEN; en efecto, antes que el producto de la parte superior de la columna extractiva resulte contaminado por acetonitrilo, debe ser agotado casi todo el "hold-up" de HCN de la parte inferior de la misma columna, siendo dicho "hold-up" muy elevado y superior a la suma de los "hold-up" de todos los demás compuestos orgánicos presentes.

408930



b) La separación de los productos carbonílicos en la columna extractiva, como queda indicado más arriba, y por lo tanto la obtención de la parte superior de la misma columna de ACN en especificación en cuanto a dichos compuestos, permite evidentes ventajas económicas puesto que resulta notablemente simplificada una etapa de purificación (la separación del ácido cianhídrico y del agua del acrilonitrilo es mucho más fácil de realizar que la separación de los compuestos carbonílicos y del agua del propio acrilonitrilo) y queda eliminada la posibilidad de formación de cianhidrinas en las etapas sucesivas a la destilación extractiva con una consiguiente garantía de obtener un producto final dentro de la especificación en cuanto a compuestos carbonílicos y ácido cianhídrico.

El procedimiento de purificación objeto de la presente invención se describe a continuación con relación a la Fig. 1 del dibujo adjunto, la cual en ningún caso debe ser entendida como limitativa de la propia invención.

La solución acuosa de la cual debe ser recuperado el acrilonitrilo (línea 1) es alimentada mediante la línea 2 a la columna de destilación extractiva 6 conjuntamente con las corrientes de recicló 10 y 18. En la parte superior es descargada una corriente (completamente libre de acetonitrilo, productos carbonílicos y conteniendo aproximadamente el 30 % del HCN alimentado) que, después de condensación, es enviado por la línea 7 al tanque de separación 4; la fase orgánica es enviada a través

408930

16



de la línea 9 a las sucesivas etapas de purificación, mientras que la fase acuosa es realimentada la columna extractiva a través de la línea 10.

De la parte inferior de esta columna es descargada una solución acuosa conteniendo todo el acetonitrilo, productos carbonílicos, aproximadamente el 70 % del HCN alimentado y todos los otros compuestos de alta ebullición formados en la reacción. Esta corriente es enviada a través de la línea 11, a la columna de rectificación 12. Desde la parte superior salen descargados, a través de la línea 13, el ACEN, los compuestos orgánicos solubles de alto punto de ebullición, prácticamente todo el ácido cianhídrico y parte de los productos carbonílicos alimentados, mientras que del fondo es recuperada toda el agua necesaria a la absorción del ACN por los gases de reacción (línea 14) y como solvente extractivo (línea 3). La corriente de fondo contiene una pequeña cantidad del ácido cianhídrico alimentado y casi todos los compuestos carbonílicos bajo la forma de cianhidrinas; su eliminación se efectúa mediante descarga continua a través de 15 (el agua así eliminada es reintegrada por la línea 5. Por 16 es alimentado el aditivo que sirve para mantener el pH del ciclo de las aguas en el campo deseado.

El acrilonitrilo bruto descargado de la columna de destilación extractiva es enviado a la columna de separación extractiva 17; desde la parte superior se descargan una corriente 18 y una corriente 8 conteniendo



todo el HCN y toda el agua contenida en la fase orgánica que se genera a raíz de la eliminación de la mezcla de la corriente 7, mientras que del fondo es descargada (línea 19) el acrilonitrilo anhídrido y libre de HCN que es enviado en la última etapa de purificación (no representada en la figura) para la eliminación de las eventuales pequeñas cantidades de productos de polimerización formados, de los inhibidores utilizados, del benzol, propionitrilo, alcohol alílico y compuestos orgánicos solubles de alto punto de ebullición, eventualmente presentes.

La corriente 18 es reciclada a la columna extractiva para la recuperación del ACN y la separación del HCN que contiene, mientras que la corriente 8 es enviada al tanque de separación 4 para la recuperación del ACN y la separación del agua.

A continuación se describe un ejemplo que tiene por finalidad mejor ilustrar la invención, sin limitarla.
Ejemplo:

Haciendo referencia a la Fig. 1, se alimentaron a la columna extractiva 6, a través de la línea 1, 39,8 kg/h de una solución acuosa conteniendo:

2010 g de ACN	(5,05 % en peso)
227 g de ACEN	(0,57 % en peso)
239 g de HCN	(0,60 % en peso)
24 g de RCO	(0,06 % en peso)

y a través de la línea 3, se alimentaron 46.000 g de disolvente (agua). Se trabajó en las condiciones siguientes:

408930



Presión cabeza = 1,0 at.

Platos = 80

Concentración del disolvente en el plato de cabeza o plato superior: aproximadamente 99 % en moles.

5 Temperatura fondo = 104°C.

Se obtuvo en la cabeza o parte superior una corriente de acrilonitrilo bruto que, después de la separación en el separador 4, fue enviada a la columna de separación extractiva 17; el acrilonitrilo bruto obtenido resultó
10 dentro de la especificación en cuanto al ACEN ($\leq 0,005$ % en peso), los compuestos carbonílicos ($\leq 0,0005$ % en peso de acroleína, $\leq 0,005$ % en peso de acetona y $\leq 0,002$ % en peso de acetaldehído) y contenía sólo el
15 30 % del HCN alimentado por la línea 2. La corriente acuosa descargada del fondo y conteniendo todos los productos carbonílicos, el ACEN y el 70 % del ácido cianhídrico alimentado, fue enviada a la columna de
rectificación 12 que opera en las siguientes condiciones:

Presión cabeza = 1,0 at.

20 L/D = 10

Platos = 50

Temperatura cabeza = 65°C

Temperatura fondo = 105°C

A la parte superior de la columna 12 se alimentaron por la línea 20, 100 g/h de una solución acuosa de
25 CH_3COOH al 1 % como inhibidor de polimerización.

Desde la parte superior se descargaron

408930

16



	ACN	=	10,5 g/h
	ACEN	=	227,0 g/h
	HCN	=	230,0 g/h
	RCO	=	5,0 g/h
5	Agua	=	383,0 g/h

Del fondo y más exactamente por la línea 15, se
descargaron 3.300 g/h, mientras que por las líneas 3 y 14
fueron reciclados a la columna 6 y a la columna de absor-
ción respectivamente 46,0 y 37,2 Kg/h de agua. Por 5 y 16
10 fueron introducidos, respectivamente, 3,0 Kg/h y 100 g/h
de agua desionizada y de una solución de Na_2CO_3 al 1,5 %
en peso en agua, con lo cual el pH alcanzado en el ciclo
de las aguas fue de 6,5. El acrilonitrilo bruto descar-
gado del separador 4 fue enviado a la parte superior de
15 la columna 17 que trabajaba en las siguientes condiciones:

Presión cabeza = 0,53 at.

Platos = 30

Temperatura del

deflegmador = 40°C

20 La fase líquida descargada del deflegmador fue
reciclada a través de la línea 8, al separador 4 para
permitir la recuperación del ACN y la separación del
agua, mientras que la fase gaseosa saliente del defleg-
mador fue condensada y luego reciclada, a través de la
25 línea 18 a la columna 6.

La corriente saliente del fondo del separador 17
fue enviada a una última etapa de purificación y, además
de cantidades despreciables de inhibidores, productos

408930



de polimerización, propionitrilo, alcohol alílico, benzol, estaba constituida por

ACN = 1.999,5 g/h

agua = 0,2 g/h

5 HCN 1 ppm en peso

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente Nº 31195 A/71, depositada en Italia en 17 de Noviembre de 1971, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

1^a.- Procedimiento para la purificación del acrilonitrilo, particularmente para separar de él acetonitrilo, ácido cianhídrico, productos carbonílicos, benzol, propionitrilo, alcohol alílico, productos de polimerización e inhibidores y compuestos orgánicos de alto punto de ebullición eventualmente presentes, caracterizado por el hecho de comprender las operaciones de:

a) someter la mezcla conteniendo el acrilonitrilo y los demás subproductos a una destilación extractiva con agua mantenida a un pH comprendido entre 5,5 y 7,5

me

408930

16



para obtener de la parte superior acrilonitrilo y una
pequeña parte de ácido cianhídrico, y del fondo, la
mayor parte del HCN y del agua, todos los compuestos
carbonílicos, todo el acetonitrilo y los demás com-
5 puestos orgánicos solubles de alto punto de ebullición
eventualmente presentes;

b) someter la corriente de fondo de la columna
extractiva a una rectificación separando de la parte
superior los compuestos orgánicos solubles de alto punto
10 de ebullición, el acetonitrilo, prácticamente todo el
HCN y parte de los compuestos carbonílicos presentes,
y del fondo el agua para reutilizar en el ciclo;

c) someter a separación extractiva la corriente de
acrilonitrilo bruto obtenido de la parte superior de la
15 columna extractiva mencionada en el punto a), para obtener
de la parte superior agua y ácido cianhídrico, y del fondo
acrilonitrilo substancialmente puro que es sometido a una
última rectificación para eliminar las pequeñas canti-
dades de productos de polimerización, inhibidores, benzol,
20 propionitrilo, alcohol alílico y compuestos orgánicos
eventualmente presentes.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque el pH del agua de destilación
extractiva es regulado mediante adición de sales de me-
25 tales alcalinos o alcalinotérreos, tales como carbonato,
fosfato, acetato de sodio o calcio y/o mediante adición
de ácidos, tales como ácido acético o fosfórico.

ME

408930



3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a
y 2^a, caracterizado porque el porcentaje del HCN en la
corriente de fondo de la destilación extractiva men-
cionada en el punto a), está comprendido entre el 30 % y
5 el 90 %, preferentemente entre el 60 % y el 80 % en peso
del HCN alimentado.

4^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DEL
ACRILONITRILO,
tal y como queda descrito y reivindicado en la presente
10 memoria que consta de dieciseis hojas mecanografiadas
por una sola cara y de una lámina de dibujos.

BARCELONA, 16 de Noviembre de 1972.

SNAM PROGETTI S.p.A.
P.P.

J. GOMEZ-ACEBO Y MODET
P. A. Fdo.: E. Ferregüela Colón

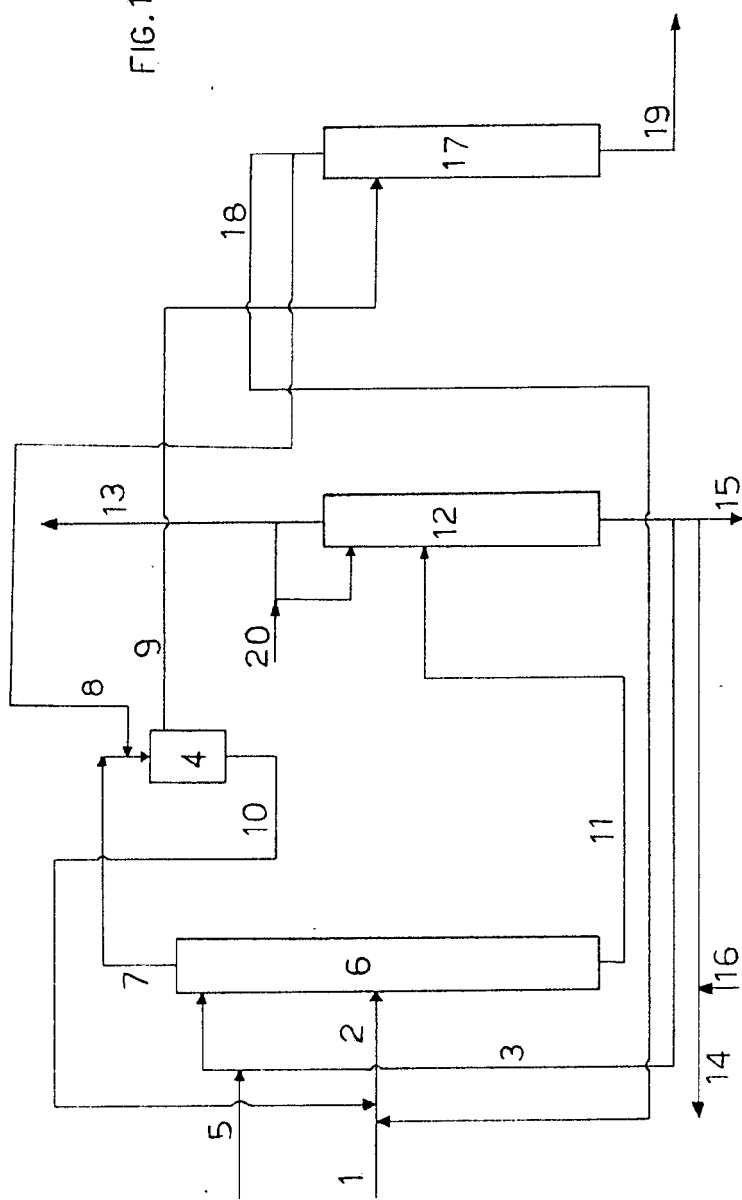
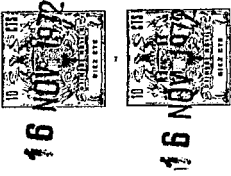


GE

408930

ESQUEMA

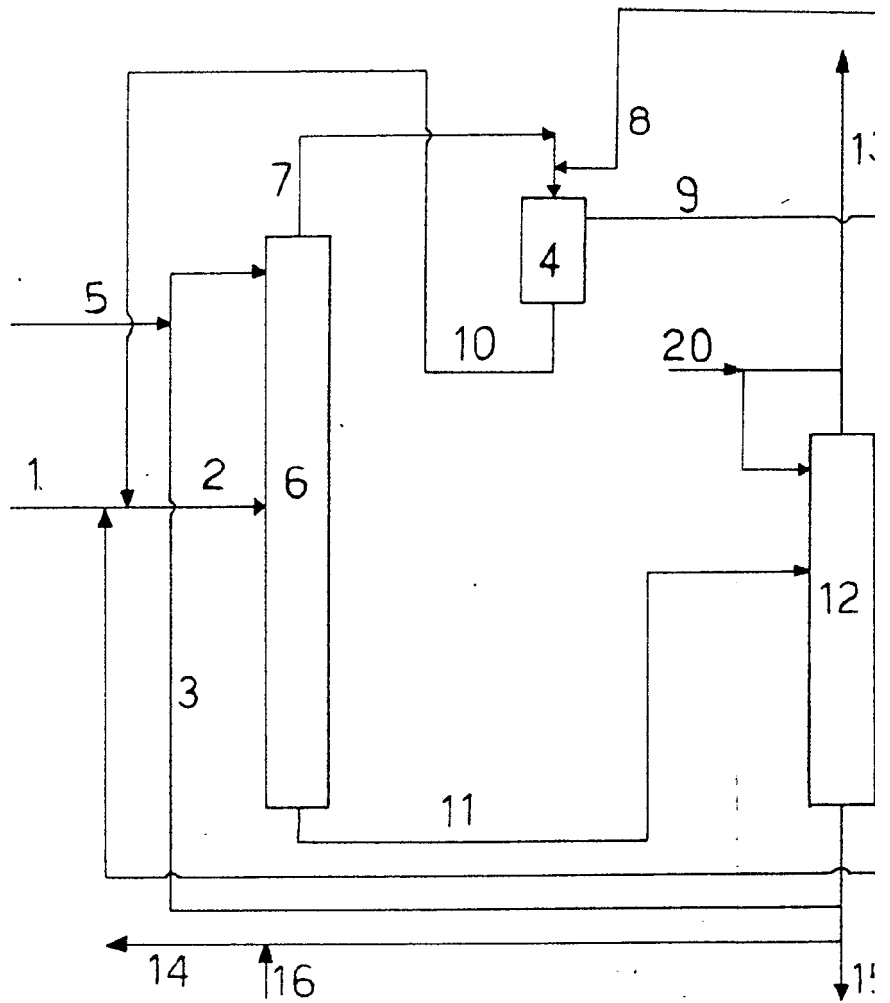
408930



BARCELONA, 16 de Noviembre de 1972
 SNAM PROGETTI S.p.A.
 P.P.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
 P. P. (Firma: E. Ferrer y de Calahorra)

408930



ESQUEMA

408930

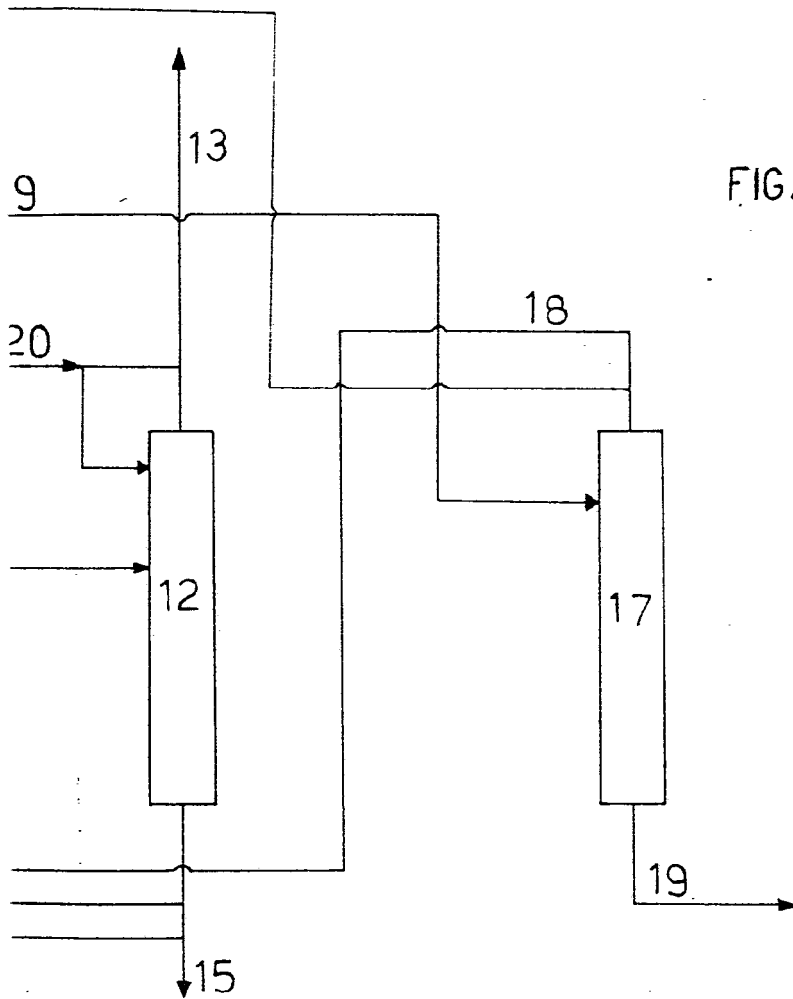
16 NOV 1972



16 NOV 1972



FIG. 1



BARCELONA, 16 de Noviembre de 1972
SNAM PROGETTI S.p.A.
P.P.

J. GOMEZ-ACEBO Y MODET
p. p. Fdo.: E. Ferragüeta Colón