

26 OCT. 1957

441531

P.- 61.382

Docket No.

C-5443

Incluye copia

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de CELANESE CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en 1211 Avenue of the Americas, Nueva York, Nueva York, Estados Unidos de América.

por: "UN METODO DE RECUPERACION DE UN ACIDO ACRILICO BRUTO DEL EFLUENTE GASEOSO DERIVADO DE LA OXIDACION CATALITICA EN FASE VAPOR DE ACROLEINA".

## Fundamento de la invención

Los procedimientos para la producción de ácido acrílico por oxidación catalítica en fase vapor de acroleína y precursores de acroleína, tales como alcohol alílico y propileno, son bien conocidos en la técnica anterior. Se describen procedimientos para ello, por ejemplo, en la patente de los EE. UU. nº 3.065.264, expedida el 20 de noviembre de 1962 a Theadore A. Koch y otros, y en la patente de los EE.UU. nº 3.405.172, expedida el 8 de octubre de 1968 a Christopher J. Brown y otros.

Estos procedimientos implican hacer pasar acroleína, o un precursor de acroleína, es decir un compuesto que produce acroleína en las condiciones de reacción, por un catalizador de oxidación a una temperatura elevada, habiendo presente agua en el material de alimentación en algunos casos. Se obtienen altas conversiones a ácido acrílico, y no obstante el efluente del reactor contiene algo de acroleína, que (juntamente con otros compuestos) tiene que separarse del monómero de ácido acrílico. Es deseable tanto enfriar rápidamente el producto de reacción como eliminar rápidamente cualquier acroleína presente. Parece que el enfriamiento rápido evita la formación de polímero, mientras que la eliminación rápida de acroleína es crítica para eliminar la contaminación con acroleína en el sistema de recuperación de ácido acrílico aguas abajo. Para lograrlo se ha empleado un enfriamiento rápido, tal como se describe en la pa-

tente de los EE.UU. nº 3.405.172, citada anteriormente. Estos sistemas de enfriamiento rápido trabajan de modo que inmediatamente se condensen de modo esencial todas las sustancias condensables existentes en el efluente del reactor, pero se ha encontrado que son indeseables porque en estos sistemas la acroleína reacciona indebidamente con el agua presente, formando hidroxipropionaldehído, o reacciona consigo misma formando oligómeros. Estos productos se descomponen de nuevo más adelante formando acroleína aguas abajo en las torres de destilación de un sistema de recuperación de ácido acrílico, y contaminan el ácido acrílico producto.

#### Resumen

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un nuevo método para tratar el efluente de la oxidación catalítica de acroleína o un precursor de acroleína en fase vapor, de modo que se consigue la rápida eliminación de acroleína del mismo. Un objeto particular de la presente invención es proporcionar un método de tratar el efluente de la oxidación catalítica de propileno en fase vapor en presencia de agua, de modo que se elimina rápidamente la acroleína del mismo. Además, la presente invención consigue también el objeto de eliminar las fracciones ligeras distintas de la acroleína de tal efluente. En la descripción

siguiente de la presente invención se harán evidentes objetos adicionales.

Los objetos anteriores, y otros, se consiguen por medio de la presente invención, que en uno de sus aspectos es un método para recuperar un ácido acrílico bruto del efluente gaseoso derivado de la oxidación catalítica en fase vapor de acroleína o un precursor de acroleína de modo que se produce ácido acrílico, efluente gaseoso que contiene acroleína, método que comprende hacer pasar el efluente gaseoso, a una temperatura de desde 100 a 300°C, a la base de una torre de fraccionamiento, en la que dicho efluente gaseoso se pone íntimamente en contacto con una corriente descendente de líquido en dicha torre de fraccionamiento, separar una corriente de colas líquida de la parte inferior de dicha torre de fraccionamiento, descargar una parte de dicha corriente líquida de colas en forma de un condensado que contiene ácido acrílico bruto, recircular el resto de dicha corriente líquida de colas como recirculado líquido a las partes superiores de dicha torre de fraccionamiento, y eliminar los vapores de cabeza de dicha torre de fraccionamiento, que comprende acroleína, estando dicha corriente líquida que se pone en contacto íntimo con dicho efluente a una temperatura que está en el entorno de 15 grados centígrados, pero sin excederlo, del punto de rocío de dicho efluente gaseoso a la presión mantenida en el fondo de dicha torre de fraccionamiento.

to, descargándose dichos vapores de cabeza de dicha torre de fraccionamiento a una temperatura en el intervalo de 0 a 40°C, y habiéndose enfriado dicho recirculado líquido hasta una temperatura sustancialmente menor que la temperatura de dicha corriente líquida de colas cuando se separa del fondo de dicha torre de fraccionamiento.

#### Descripción del dibujo

La figura 1 es un diagrama esquemático del uso de una torre de fraccionamiento para realizar la presente invención.

#### Descripción detallada de la invención

La presente invención puede aplicarse al tratamiento del efluente de los diversos procedimientos en los que se produce ácido acrílico por oxidación catalítica en fase vapor de acroleína o un precursor de acroleína. El método particular empleado para la oxidación catalítica en fase vapor no es particularmente crítico para la presente invención, y no se tratará aquí con detalle. Hablando en términos generales, la oxidación catalítica en fase vapor se efectúa a una temperatura elevada de entre aproximadamente 300°C y 500°C, y a presiones comprendidas entre la atmosférica y hasta apro

ximadamente 20 atmósferas, aunque se prefiere y se emplea co-  
rrientemente una presión que es prácticamente la atmosférica.  
Es preferible introducir un diluyente en el reactor de oxida-  
ción junto con el material de alimentación, diluyente que es  
5 inerte en las condiciones de la reacción de oxidación. El di-  
luyente está presente usualmente de modo que comprenda de apro-  
ximadamente 10 a 90% del volumen del material de alimentación  
introducido en el reactor. Son ejemplos de diluyentes emplea-  
dos en diversos procedimientos, nitrógeno, propano, butano,  
10 dióxido de carbono, agua, y sus mezclas. El diluyente parti-  
cular empleado variará según el material de alimentación, el  
catalizador y factores similares, prefiriéndose el agua en la  
mayoría de los casos. Se prefiere especialmente la presencia  
de agua cuando el material que se oxida a ácido acrílico es  
15 propileno.

Los catalizadores empleados en la oxidación en  
fase vapor contienen en general compuestos de molibdeno y oxí-  
geno, juntamente con uno o más compuestos polivalentes distin-  
tos, tales como de silicio, fósforo, cromo, vanadio, hierro,  
20 cerio, titanio, níquel, wolframio, bismuto, estaño, antimonio,  
cobalto, berilio, zirconio y uranio. Por lo tanto, el cataliza-  
dor puede ser molibdatos de tal molibdeno y estos compuestos  
polivalentes, o mezclas de óxido de molibdeno y los óxidos de  
los compuestos polivalentes. El catalizador puede emplearse en  
forma de lecho estático o fluidizado. Los tiempos de contac-  
25 to pueden variar ampliamente, en función del catalizador par

ticular empleado, por ejemplo de 0,2 a 20 segundos.

El efluente de la oxidación catalítica en fase vapor contendrá una mezcla de compuestos, además del mo número de ácido acrílico deseado. Además del ácido acrílico, 5 habrá presentes pequeñas cantidades de acroleína (usualmente de 0,05 a 1,0% en volumen). Estarán también presentes el agua y los óxidos de carbono formados como subproductos en la reac ción de oxidación, el nitrógeno del aire si se usa aire como fuente de oxígeno en la reacción de oxidación, y el diluyente 10 inerte empleado, que también puede ser agua, nitrógeno u óxidos de carbono, como se ha señalado anteriormente. Usualmente, habrá presentes también pequeñas cantidades de otras impurezas formadas en la zona de la reacción de oxidación, tales como ácido acético, ácido propiónico, acetaldehído y 15 formaldehído. Muchos de los componentes presentes en el efluente se consideran como no condensables, ya que a temperatura y presión normales, es decir a 20°C y presión atmosférica, no existen como líquidos; por ejemplo, los óxidos de carbono formados como subproductos, así como cualquier impureza 20 o diluyente en el material de alimentación que entra en el reactor de oxidación catalítica en fase que sea normalmente gaseoso. En adelante, estos materiales pueden citarse como no condensables, mientras que las otras porciones del efluente, tales como ácido acrílico, acroleína y agua pueden de25 nominarse condensables. El procedimiento es el más ade-

cuado para tratar los efluentes derivados de una oxidación catalítica en fase vapor en la que se usa agua como diluyente. Estos efluentes contendrán en general, en volumen, de aproximadamente 0,05 a 1,0% de acroleína, de 2 a 10% de ácido acrílico, de 40 a 60% de agua, de 35 a 55% de sustancias no condensables, tales como nitrógeno y óxidos de carbono, y propileno, pero principalmente nitrógeno, y de 0,1 a 2% de hidrocarburos y diversos hidrocarburos oxigenados, distintos de la acroleína y el ácido acrílico, tales como ácido acético, formaldehído, y similares.

Haciendo ahora referencia a la figura 1 para dar una explicación más detallada de la presente invención, en la base de una torre de fraccionamiento 1 se introduce, por la conducción 2, el efluente de la zona de oxidación catalítica en fase vapor. En la base de la torre 1, el efluente de la conducción 2 se pone íntimamente en contacto con el líquido que desciende por el interior de la torre 1, que es el líquido que hay sobre el primer plato o que procede de él, de tal modo que una parte de los condensables se condensan a líquido, mientras que el resto de los condensables y la totalidad de los no condensables empiezan a ascender por la torre de fraccionamiento en forma de un vapor. Esto difiere del sistema usual de enfriamiento, en el que todos los condensables, en lugar de una parte de ellos, se condensan formando líquido inmediatamente, por contacto con un líquido de enfria

to.

La torre de fraccionamiento puede ser de diseño convencional, y puede contener platos o relleno, aunque se prefieren los platos. Cuando se emplean platos puede usarse cualquiera de los platos convencionales, tales como platos perforados y platos de burbujeo. La torre con relleno puede incluir un relleno tal como sillas Berl o anillos Raschig. La torre de fraccionamiento ha de contener generalmente el equivalente de al menos 3 platos teóricos, y en la práctica real la torre de fraccionamiento ha de contener de 5 a 20 platos reales.

Haciendo aún referencia a la figura 1, la alimentación procedente de la conducción 2 ha de entrar por debajo del primer plato o por debajo del relleno cuando se usa una torre de relleno. Por la parte superior de la torre 1, y a través de la conducción 3, se introduce una parte del líquido separado como corriente líquida de colas a través de la conducción 4. Tal corriente líquida de colas se bombea por medio de la bomba 5, de la que una parte se descarga como producto bruto de ácido acrílico por la conducción 8, siendo la parte restante la que se lleva como recirculado líquido a la parte superior de la torre por la conducción 3, después de haberse enfriado hasta una temperatura sustancialmente menor que la de la corriente líquida de colas, es decir al menos 20°C menor, en la refrigerante 6. Del total de la corriente líqui-

da de colas separada por la conducción 4, del 10 al 20% aproximadamente debe descargarse como producto bruto de ácido acrílico por la conducción 8, y el 80 a 90% restante se usa como recirculado líquido, que se llevará a las proporciones superiores de la torre de fraccionamiento. Realmente, el punto de separación del producto de ácido acrílico bruto de la corriente líquida de colas no es crítico, y puede efectuarse antes o después del enfriamiento, según la temperatura deseada para el ácido acrílico bruto.

10 La torre 1 de fraccionamiento se hace funcionar preferiblemente a una presión en el intervalo de 600 a 1600 milímetros de Hg absolutos. Pueden usarse presiones superiores o inferiores, pero esto no es práctico en general, por consideraciones económicas. La presión en la base  
15 de la torre es mayor que en la parte superior, en una cantidad suficiente para vencer la presión hidráulica del líquido que desciende en la columna más la pérdida de carga debida a la velocidad del vapor. Para conseguir las ventajas de la presente invención, la torre 1 ha de hacerse funcionar de modo  
20 que la temperatura del líquido que se pone en contacto con el gas efluente que atraviesa la conducción 2 no exceda, dentro de un entorno de 15°C, del punto de rocío de tal efluente. Este será el líquido situado sobre el primer plato de una torre de destilación de platos, o, en el caso de una torre de destilación que tiene relleno, será el líquido situado en el fon  
25

do del lecho de relleno. Teóricamente, el líquido ha de estar en el punto de rocío para conseguir la máxima eficacia de funcionamiento, pero en la práctica real ha de mantenerse una temperatura de aproximadamente 1 a 5°C por debajo del punto de rocío del material con que se alimenta la torre. Naturalmente, el punto de rocío del efluente de la oxidación catalítica en fase vapor variará en función de su composición. En los procedimientos en los que se oxida propileno a ácido acrílico en presencia de un diluyente acuoso, el punto de rocío estará usualmente en el intervalo de 90 a 95°C a 1000 milímetros de mercurio absolutos.

El funcionamiento de la torre 1 ha de ser también tal que las cabezas, es decir la corriente de vapor eliminada de la parte superior de la torre 1 por la conducción 7, estén a una temperatura en el intervalo de 0 a 40°C, y preferiblemente 24 a 35°C, originando las temperaturas más altas pérdidas indebidas de ácido acrílico. Para conseguir la temperatura deseada del vapor de cabezas, el líquido introducido en la parte superior de la torre 1 ha de enfriarse hasta una temperatura inferior a la de tal vapor de cabezas, separado por la conducción 7, y bastará en general, más particularmente, una temperatura de unos 7 a 25°C inferior. No es necesario hacer pasar a la parte superior de la torre 1 toda la parte de la corriente líquida de colas que se recircula a través de la conducción 3. Pueden obtenerse resultados exce-

lentes, por ejemplo, y necesitando menos enfriamiento del recirculado líquido, haciendo pasar una parte del recirculado líquido a un punto o puntos de la mitad superior de la torre, pero por debajo del extremo superior, haciéndose pasar el resto al extremo superior. Si se divide el recirculado líquido, se recomienda que al menos el 10% del mismo pase al extremo superior de la torre, por ejemplo del 10 al 50% al extremo superior, y el resto a uno o más puntos de la mitad superior de la torre. Una disposición especialmente adecuada es hacer pasar de 10 a 20% del recirculado líquido al extremo superior de la torre, introduciéndose de 80 a 90% a la mitad superior, y más preferiblemente a unos dos tercios de la altura de la torre, una vez enfriado hasta una temperatura de desde 35 a 60°C.

Quando se opera según la invención, prácticamente todos los materiales no condensables del efluente de la oxidación catalítica en fase vapor aparecerán en las cabezas de la torre de fraccionamiento, así como la mayor parte de la acroleína presente. La corriente de colas separada por la conducción 4 comprende principalmente un producto de ácido acrílico bruto que contiene la mayor parte del agua, si la hay, del sistema.

#### EJEMPLO I

El efluente de una oxidación de propileno

en fase vapor, empleando un catalizador disponible en el comercio que contenía óxido de molibdeno, se trató en un aparato como el ilustrado en la figura 1. La torre de fraccionamiento 1 constaba de una columna Oldershaw de 7,6 cm que  
5 tenía 5 platos perforados. El volumen de líquido por plato era de 40 ml. Durante el experimento, la presión de cabezas se mantuvo en 978 mm Hg. y la presión en la base de la torre se mantuvo en 988 mm Hg. La temperatura del vapor de cabezas se mantuvo en 29°C, el líquido separado de la base se mantuvo a 90°C, y el líquido sobre el primer plato se mantuvo a 90°C. La temperatura de la alimentación que atravesaba la  
10 conducción 2 era de aproximadamente 160°C, y el punto de rocío de tal alimentación a la presión en la base era de unos 90°C. A la porción superior de la torre 1 se recircularon, por la conducción 3, unos 7000 gramos por hora de líquido en  
15 friado a 19°C.

El efluente de la zona de oxidación catalítica en fase vapor introducido por la conducción 2 constaba de unos 27,1 moles/hora de no condensables (en su mayor parte nitrógeno), 0,0315 moles/hora de acroleína, 2,725 moles/hora de ácido acrílico, 35,416 moles/hora de agua, y 0,545 moles por hora de subproducto de hidrocarburos oxigenados diversos. Los vapores de cabezas constaban de aproximadamente 27,1 moles/hora de no condensables, 0,030 moles/hora de acroleína,  
20 0,024 moles/hora de ácido acrílico, 0,683 moles/hora de agua,

y 0,006 moles/hora de hidrocarburos oxigenados diversos. El líquido base comprendía aproximadamente 0,0015 moles por hora de acroleína, 2,701 moles/hora de ácido acrílico, 34,73 moles/hora de agua, y 0,539 moles/hora de hidrocarburos oxigenados diversos. Así pues, se eliminó más del 95% de la acroleína, con una pérdida de sólo 0,9% de ácido acrílico en las cabezas.

#### EJEMPLO II

10

El efluente de la oxidación en fase vapor de propileno con una composición sustancialmente igual a la del Ejemplo I, se trató en una torre de destilación a escala de planta piloto, que tenía 10 platos perforados. La torre de destilación se hizo funcionar de tal modo que la temperatura del vapor de cabezas era de 29°C, la del líquido que salía del plato superior era de 20°C, y la de la corriente líquida de colas residuales era de 88°C. La presión en cabezas se mantuvo en unos 890 mm Hg absolutos, y la presión de colas era de aproximadamente 965 mm Hg absolutos. Unos 54 kg por hora del efluente de oxidación a 195°C se introdujeron en la base de la torre, y unos 28 kg por hora de vapores se separaron como cabezas. Los 366 kg por hora de corriente líquida de colas se enfriaron primero de 88°C a 46°C usando agua de refrigeración, y después se separaron 26 kg por hora en forma

de producto bruto de ácido acrílico, y los 340 kg por hora restantes se recircularon. De los 340 kg por hora recirculados, 295 kg por hora se introdujeron, sin enfriamiento adicional, en el octavo plato a partir del fondo, mientras que los 45 kg por hora restantes se enfriaron más hasta 10°C y después se introdujeron en el plato superior. Las pérdidas de ácido acrílico alcanzaron aproximadamente el 1,9%, eliminándose aproximadamente el 91% de la acroleína en los vapores de cabezas.

En los ejemplos anteriores se ilustra el tratamiento de un efluente de oxidación en el que se usó agua como diluyente; no obstante, el procedimiento puede aplicarse a aquéllos en los que se emplea un diluyente no acuoso. En tales casos, y sin apartarse de la presente invención, usualmente es deseable reducir las pérdidas de ácido acrílico por introducción de agua líquida de nueva aportación en la parte superior de la torre de destilación, además de la corriente de recirculado. La adición de agua sirve para reducir la concentración de ácido acrílico sobre el plato, y disminuir así la concentración de ácido acrílico en los vapores de cabezas. Aunque se use agua como diluyente en el reactor de oxidación, de modo que haya presente grandes cantidades en el material de alimentación que se introduce en la torre de destilación, puede añadirse más agua al plato superior para disminuir las pérdidas de ácido acrílico, aunque ello po-

dría no ser deseable desde un punto de vista económico. Cuando se introduce agua sobre el plato superior, será usualmente en cantidades de menos de 50% en peso, por ej. de 5 a 50%, de la corriente que se recircula procedente de la corriente líquida de colas.

5 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 7 de Octubre de 1.974, bajo el número 512.643, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- REIVINDICACIONES -

15

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20 1ª.- Un método de recuperación de un ácido acrílico bruto del efluente gaseoso derivado de la oxidación catalítica en fase vapor de acroleína o un precursor de acro

25

leína para producir ácido acrílico, y cuyo efluente contiene acroleína, que comprende introducir dicho efluente gaseoso, a una temperatura de desde 100 a 300°C, en la base de una torre de fraccionamiento, donde dicho efluente gaseoso se pone en contacto íntimo con una corriente descendente de líquido que hay en dicha torre de fraccionamiento, separar una corriente líquida de colas de la parte inferior de dicha torre de fraccionamiento, y retirar una parte de dicha corriente líquida de colas en forma de un concentrado que contiene ácido acrílico bruto, recircular el resto de dicha corriente líquida de colas, en forma de recirculado líquido, a las partes superiores de dicha torre de fraccionamiento, y eliminar vapores de cabezas de dicha torre de fraccionamiento, que comprende acroleína, estando dicha corriente descendente de líquido que se pone en contacto íntimo con dicho efluente gaseoso a una temperatura que está en un entorno de 15 grados centígrados del punto de rocío de dicho efluente gaseoso a la presión mantenida en la base de dicha torre de fraccionamiento, pero sin exceder dicha temperatura de rocío, y separándose dichos vapores de cabeza de dicha torre de fraccionamiento a una temperatura en el intervalo de desde 0 a 40°C, y estando dicho recirculado líquido a una temperatura sustancialmente menor que la temperatura de dicha corriente líquida de colas.

25                                    2ª.- Un método según la reivindicación 1ª,

en el que dicho efluente gaseoso se deriva de la oxidación catalítica en fase vapor de propileno, en presencia de agua como diluyente.

5                   3ª.- Un método según la reivindicación 2ª, en el que dicha torre de fraccionamiento se hace funcionar a una presión en el intervalo de desde aproximadamente 600 a 1600 milímetros de mercurio absolutos.

10                   4ª.- Un método según la reivindicación 3ª, en el que la temperatura de dichos vapores de cabezas está en el intervalo de 0 a 40°C.

5ª.- Un método según la reivindicación 4ª, en el que sustancialmente todo el recirculado líquido citado se recircula y se introduce en la parte superior de dicha torre de fraccionamiento.

15                   6ª.- Un método según la reivindicación 3ª, en el que al menos el 10% de dicho recirculado líquido se introduce en la parte superior de dicha torre.

20                   7ª.- Un método según la reivindicación 6ª, en el que del 10 al 50% de dicho recirculado líquido se introduce en la parte superior de dicha torre de fraccionamiento, después de haber sido enfriado hasta una temperatura de 7 a 25°C por debajo de la temperatura de los vapores de cabezas y en el que del 50 al 90% restante de dicho recirculado líquido se introduce en uno o más puntos de la mitad superior de dicha torre, pero por debajo de su extremo supe

25

rior, después de haberse enfriado hasta una temperatura de desde 35 a 60°C.

5 8ª.- Un método según la reivindicación 4ª, en el que dicho efluente gaseoso consta esencialmente, en volumen, de desde 40 a 60% de agua, de 2 a 10% de ácido acrílico, de 0,05 a 1,0% de acroleína, de 35 a 55% de sustancias no condensables normalmente gaseosas, y de 0,1 a 2,0% de hidrocarburos diversos y sus derivados oxigenados distintos de la acroleína y el ácido acrílico.

10 9ª.- Un método según la reivindicación 4ª, en el que se introduce agua líquida sobre el plato superior de dicha torre de fraccionamiento.

15 10ª.- Un método según la reivindicación 5ª, en el que se introduce agua líquida sobre el plato superior de dicha torre de fraccionamiento.

11ª.- Un método según la reivindicación 7ª, en el que se introduce agua líquida sobre el plato superior de dicha torre de fraccionamiento.

20 12ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que se introduce agua líquida, en una cantidad de desde el 5 al 50% del peso de dicho recirculado líquido, sobre el plato superior de dicha torre de fraccionamiento.

25 13ª.- UN METODO DE RECUPERACION DE UN ACIDO ACRILICO BRUTO DEL EFLUENTE GASEOSO DERIVADO DE LA OXIDACION CATALITICA EN FASE VAPOR DE ACROLEINA.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 26 OCT. 1951

P.A.

Fernando de Elguero  
Por Poderes.



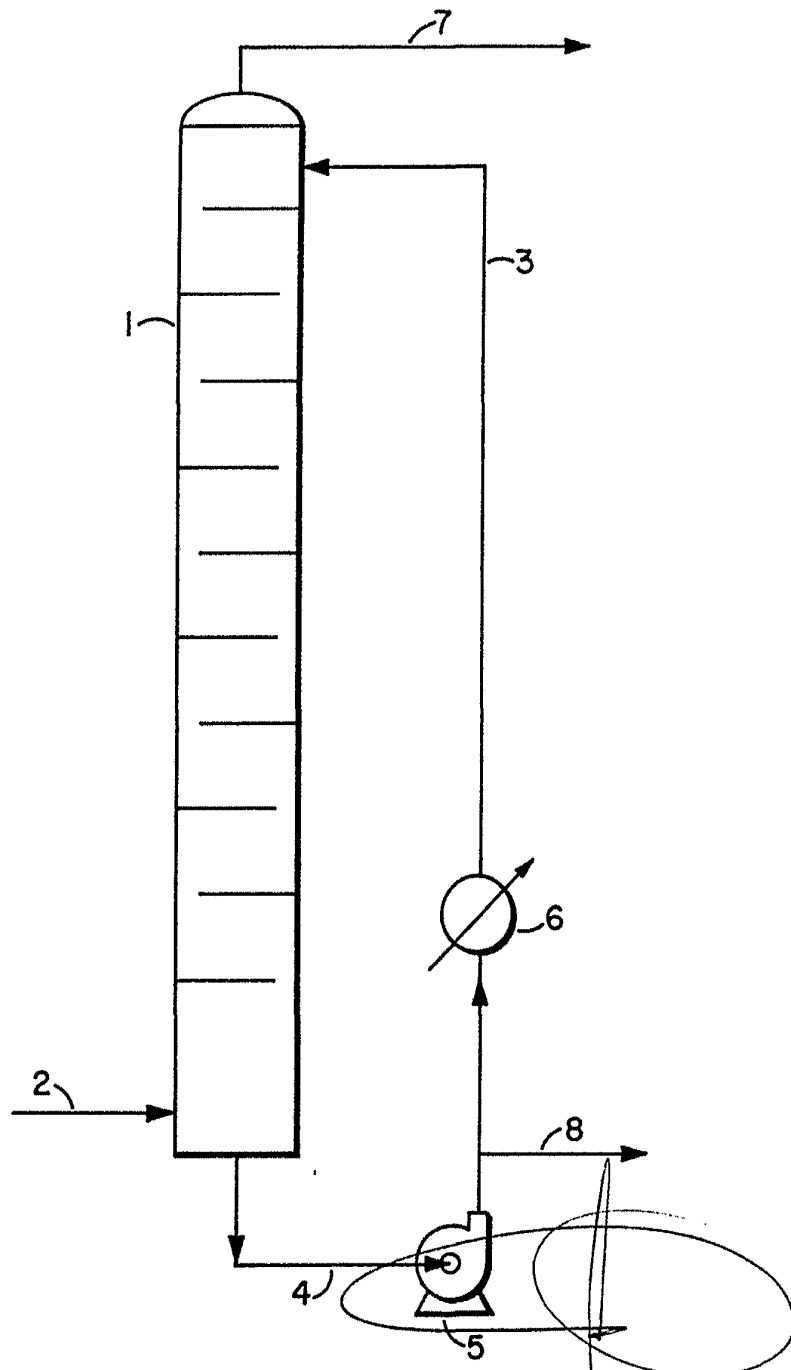


FIG. 1

Wernsde de Elzaburu  
Por Foder.