

20 SET. 1978

10	ES	11	NUMERO	466227	10	A1
21		22	FECHA DE PRESENTACION	20-1-78		



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	809,480		23-6-77		Estados Unidos
47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			008F		
54	TITULO DE LA INVENCION				
	UN METODO PARA LA INHIBICION DE LA CORROSION EN LOS SISTEMAS DE PRODUCCION DE ACRILONITRILO				
71	SOLICITANTE (S)				
	NALCO-HAKUTO CHEMICAL COMPANY, LTD.				
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE				
	234 Kasumigaseki N° 3-chome, Chiyoda-ku Tokyo 100- JAPON				
72	INVENTOR (ES)				
	Yoshiharu Oguro, de nacionalidad japonesa				
73	TITULAR (ES)				
74	REPRESENTANTE				
	DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU				

1

5

10

15

20

25

30

Esta invención se refiere a una composición y a un método para el control de la corrosión y de la espuma en los sistemas de producción de acrilonitrilo.

En la pasada década, uno de los compuestos que ha sido utilizado ampliamente como compuesto básico en la preparación de materiales poliméricos para la producción de fibras, para uso en la producción de caucho nitrilo y para uso como coagulantes y dispersantes en la industria del tratamiento de aguas es el acrilonitrilo. Debido a su interés, se han rediseñado las instalaciones de producción con objeto de responder a las modernas demandas de producción y a los modernos y más rápidos procesos de producción. Uno de los procedimientos más antiguos para la producción de este compuesto implica la deshidratación de etilenclorhidrina preparada por combinación de óxido de etileno con ácido cianhídrico. En años más recientes, la tendencia se ha dirigido a la utilización de una combinación de ácido cianhídrico y acetileno. La reacción, de acuerdo con este procedimiento, tiene lugar en fase líquida con diversas sales metálicas como sales de cobre como catalizadores. Aunque estos procedimientos se utilizan todavía, quizá con variaciones, se ha hallado que resultan altamente satisfactorios otros procedimientos que utilizan, por ejemplo, la reacción de propileno y amoníaco en presencia de oxígeno, con formación de acrilonitrilo y agua. El procedimiento mencionado en último lugar ha sido el más eficaz ya que se obtienen buenos rendimientos de acrilonitrilo, junto con la interesante característica de recuperar valiosos subproductos como acetonitrilo y cianuro de hidrógeno. Este procedimiento, denominado comúnmente proceso Sohio para la obtención de acrilonitrilo y descrito

1 en Chemical Engineering Progress, vol. 56, n° 10, págs. 65-67,
consistió en una conversión catalítica en una etapa, en fase
de vapor, que funciona a temperaturas moderadas (por deba-
5 jo de 500°C) y a las presiones normales. La actividad del
catalizador se basa en la gran concentración de ingredientes
activos más que en los constituyentes traza. Como en el caso
de los procedimientos anteriores, después de la conversión o
reacción, el medio de reacción se somete a varias fases de
recuperación y purificación del producto que pueden incluir
10 técnicas tales como rectificación y absorción y en algunos
casos simple destilación. En este momento del proceso, el
medio de reacción contiene toda una pléyade de diferentes
compuestos y, debido a las operaciones de recuperación y pu-
rificación, el medio está sometido a cierta agitación.

15 Es a causa de estas condiciones y al hecho de que puede
haber presentes impurezas de cianuro de hidrógeno y agua
que se ha convertido en un problema la formación de espuma
y la corrosión del equipo del proceso. La corrosión de las
torres de absorción, columnas de rectificación y torres de
20 enfriamiento en estas unidades tiene que ser naturalmente
evitada para utilizar al máximo el equipo y al mismo tiempo
evitar la formación de sales metálicas como subproductos de
la corrosión que también pueden plantear graves problemas
por sus propios méritos. El inhibidor de la corrosión y anti-
25 espumante en los sistemas de producción de este tipo no de-
be afectar a la pureza del acrilonitrilo ni a las purezas
de los subproductos recuperables y además la composición de-
be ser capaz de funcionar a temperaturas superiores a 200°F
(93°C) sin descomponerse hasta el punto que se formen impure-
30 zas adicionales que puedan plantear problemas en la recupera-

1 ción del material deseado.

Por lo tanto, sería interesante obtener un inhibidor de la corrosión para unidades de este tipo que no produjera espumación indebida en los reactores, torres de absorción y otros equipos del proceso y al mismo tiempo protegiera a este equipo de la corrosión en las condiciones generalmente ácidas en las que funcionan.

Esta invención proporciona una composición para inhibir la corrosión en un sistema de producción de acrilonitrilo del tipo en que se hace reaccionar propileno con amoniaco en presencia de oxígeno y un catalizador, siendo agregada dicha composición a la corriente de producción después de haber puesto en contacto el propileno, el amoniaco y el oxígeno con el catalizador en una proporción de 1-100 ppm, estando constituida esta composición por:

- A. De 1 a 40 % en peso de agua;
- B. De 1 a 40 % en peso de un éter monoalquílico de etilenglicol;
- C. De 5 a 50 % en peso de un polipropilenglicol con un peso molecular de 2500 a 5000 y
- D. De 10 a 55 % en peso de una sal de glioxalidina de un ácido dicarboxílico.

Esta invención también proporciona un método para inhibir la corrosión en los sistemas de producción de acrilonitrilo del tipo en el que se hace reaccionar propileno con amoniaco en presencia de oxígeno y un catalizador, cuyo método consiste en agregar a la corriente del proceso, después de haber entrado en contacto con el catalizador, de 1 a 100 ppm de una composición constituida por:

- A. De 1 a 40 % en peso de agua;

- 1 B. De 1 a 40 % en peso de un éter monoalquílico de etilenglicol;
- C. De 5 a 50 % en peso de un polipropilenglicol con un peso molecular de 2500 a 5000 y
- 5 D. De 10 a 55 % en peso de una sal de glioxalidina de un ácido dicarboxílico.

10 En la producción de acrilonitrilo por el método antes descrito, se produce agua junto con cantidades sustanciales de valiosos subproductos entre los que se encuentran el acetonitrilo y el cianuro de hidrógeno. Aunque el flujo del reactor procedente de la unidad catalítica se trata cuidadosamente para separar las impurezas y mantener así el equipo en buenas condiciones, las torres de enfriamiento, las torres de absorción, las unidades de destilación de acrilonitrilo

15 y los rectificadores de acetonitrilo así como las unidades de recuperación de compuestos orgánicos y las unidades de concentración de acrilonitrilo, sufren corrosión debido al agua presente y a las impurezas ácidas presentes. Aunque se ha trabajado para resolver los problemas de la formación

20 de espuma en sistemas de este tipo, véase por ejemplo la patente estadounidense 3.657.136, no se ha utilizado eficazmente ningún inhibidor de la corrosión satisfactorio compatible con los antiespumantes empleados para tratar el equipo de este tipo. Hemos encontrado que una composición que comprende de 1 a 40 % en peso de agua, de 1 a 40 % en peso de un éter monoalquílico de etilenglicol, de 5 a 50 % en peso de un polipropilenglicol con un peso molecular de 2.500 a 5.000 y de 10 a 55 % en peso de una sal de glioxalidina de un ácido dicarboxílico orgánico, cuando se agrega al sistema en

25 uno o más puntos proporciona una protección efectiva contra

30

1 la corrosión al mismo tiempo que elimina los problemas de
formación de espuma presentes en sistemas de este tipo. Co-
mo se ha dicho antes, la composición de esta invención está
constituída por:

- 5 A. De 1 a 40 % en peso de agua;
- B. De 1 a 40 % en peso de un éter monoalquílico de etilen-
glicol;
- C. De 5 a 50 % en peso de un polipropilenglicol con un peso
molecular de 2500 a 5000 y
- 10 D. De 10 a 55 % en peso de una sal de glioxalidina de un
ácido dicarboxílico.

Preferiblemente, la combinación de inhibidor de la co-
rrosión y antiespumante de esta invención está constituída
por:

- 15 A. De 5 a 50 % en peso de agua;
- B. De 5 a 30 % en peso de un éter monoalquílico de etilengli-
col;
- C. De 10 a 40 % en peso de un polipropilenglicol con un peso
molecular de 2500 a 5000 y
- 20 D. De 20 a 40 % en peso de una sal de glioxalidina de un
ácido dicarboxílico conteniendo de 5 a 36 átomos de car-
bono y preferiblemente 5 a 18 carbonos.

Los éteres monoalquílicos de etilenglicol útiles en es-
ta invención son aquéllos cuyo grupo alquilo contiene de 1
25 a 6 átomos de carbono. Preferiblemente, este compuesto con-
tiene de 2 a 5 átomos de carbono. Son materiales ilustrativos
de este tipo el éter monobutílico de etilenglicol, éter mono-
propílico de etilenglicol, éter monoetilico de etilenglicol
y éter monopentílico de etilenglicol.

30 El éter monoalquílico de etilenglicol preferido en esta

1 invención es el éter monobutílico de etilenglicol que se
encuentra en el mercado con el nombre de butil-Cellosolve[®]
de la Union Carbide Corporation. Como ya se ha dicho, este
5 material se encuentra en la composición de esta invención
a una proporción del 1 al 40 % en peso y preferiblemente
del 5 al 30 %. Todavía mejor, el éter monoalquílico consti-
tuye del 15 al 25 % del peso de la composición.

10 Los polipropilenglicoles útiles en esta invención tie-
nen un peso molecular comprendido entre 2500 y 5000. Estos
materiales son productos comercialmente conocidos y su mé-
todo de manufactura no será descrito en esta solicitud. El
peso molecular preferido para los polipropilenglicoles uti-
lizados en la composición de esta invención oscila entre
15 3000 y 4500, siendo preferido un peso molecular de 3500 a
4300. El más preferido es un polipropilenglicol con un peso
molecular de 3800 aproximadamente. Este material se encuen-
tra en la composición de esta invención en una proporción
del 5 al 50 % en peso. Todavía mejor, el polipropilenglicol
se utiliza a una proporción del 25 % del peso de la compo-
20 sición. Los expertos en este campo observarán que esta pro-
porción puede ser desplazada hacia arriba o hacia abajo se-
gún sea necesario, ya que el objeto fundamental de este com-
ponente es evitar la formación de espuma en las unidades
de transformación de acrilonitrilo. Así, cuando se experi-
25 menta más formación de espuma, puede ser conveniente elevar
la proporción de este material mientras que si tiene lugar
menos formación de espuma, puede ser conveniente reducir
la cantidad de este material en el sistema.

30 Las sales de glioxalidina de los ácidos dicarboxílicos
utilizados en esta invención están descritas en variás pa-

1 tentes estadounidenses. Entre estas patentes se encuentran
las siguientes: 2.659.731, 2.773.879, 2.945.821 y 2.994.596,
todas las cuales se incorporan aquí por referencia. Las sa-
les de glioxalidina pueden ser sales de monoglioxalidina del
5 ácido dicarboxílico o sales de diglioxalidina del ácido di-
carboxílico. Estos materiales se describen en general como
sales de ácidos carboxílicos alifáticos de una glioxalidina
y un ácido dicarboxílico alifático orgánico que contiene co-
mo mínimo 5 átomos de carbono, preferiblemente de 5 a 36 y
10 todavía mejor de 5 a 18 átomos de carbono, donde el átomo
de carbono de la posición 2 está unido a un grupo hidrocar-
buro alifático superior que contiene como mínimo 8 átomos
de carbono, el átomo de carbono de la posición 4 está unido
a un miembro del grupo formado por hidrógeno y grupos alifá-
15 ticos inferiores que contienen no más de 6 átomos de carbo-
no, el átomo de carbono de la posición 5 está unido a un
miembro del grupo formado por hidrógeno y grupos alifáticos
inferiores que contienen no más de 6 átomos de carbono, ha-
biendo por lo menos un átomo de hidrógeno en cada uno de los
20 átomos de carbono de las posiciones 4 y 5 y el átomo de ni-
trógeno de la posición 1 está unido a un miembro del grupo
formado por hidrógeno y grupos alifáticos inferiores que con-
tienen no más de 6 átomos de carbono, habiendo como mínimo
un átomo de hidrógeno unido a dicho átomo de nitrógeno.

25 Estos compuestos también pueden caracterizarse como sa-
les de monoglioxalidina de dichos ácidos dicarboxílicos ali-
fáticos orgánicos o sales de diglioxalidina de dichos áci-
dos, según se haga reaccionar 1 o 2 moles de la glioxalidina
con el ácido dicarboxílico alifático orgánico. Si se hace
30 reaccionar solamente un mol de la glioxalidina, el compuesto

1 resultante es una sal monoamínica que contiene un grupo áci-
do carboxílico libre. Si se hacen reaccionar 2 moles de la
glioalidina, el compuesto resultante es una sal diamínica.
5 Las glioalidinas empleadas como materiales de partida se
preparan por procedimientos conocidos mediante reacción de
un ácido graso con una poliamina alifática con eliminación
de agua, como describe, por ejemplo, Wilson, patente esta-
dounidense 2.267.965 y Wilkes y colaboradores, patente esta-
dounidense 2.268.273.

10 Las glioalidinas a las que se refiere especialmente
esta invención son aquéllas en las que el radical glioali-
dina de la molécula se obtiene por reacción de uno de los
ácidos o mezclas de ácidos del grupo formado por ácido láuri-
co, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido
15 esteárico y otros ácidos grasos de 6 a 22 átomos de carbo-
no con una poliamina alifática del grupo formado por amino-
etiletanolamina, dietilentriamina y trietilentetramina. Cuan-
do la glioalidina deriva de la aminoetiletanolamina, el
producto resultante contiene un grupo hidroxietilo en la po-
20 sición 1. Cuando la glioalidina deriva de la dietilentriami-
na, el producto resultante contiene un grupo aminoetilo en
la posición 1 y cuando la glioalidina deriva de la trieti-
lentetramina, el producto resultante contiene un grupo (2-ami-
noetil)aminoetilo en la posición 1.

25 El número de átomos de carbono en el grupo hidrocarbu-
ro alifático de la posición 2 es siempre inferior en una uni-
dad al número de átomos de carbono en el ácido carboxílico
alifático del que deriva la glioalidina. Así, si la glioal-
lidina se prepara a partir de ácido láurico, el grupo hidro-
30 carburo de la posición 2 contendrá 11 átomos de carbono. Si

1 la glioxalidina se prepara a partir de ácido oleico, el
grupo hidrocarburo de la posición 2 será un grupo heptadece-
nilo de 17 átomos de carbono. El grupo hidrocarburo de la
5 posición 2 contiene preferiblemente de 13 a 17 átomos de car-
bono para los fines de esta invención.

Una clase especialmente preferida de ácidos grasos pa-
ra la preparación de las glioxalidinas de esta invención
son los que se encuentran naturalmente en las plantas y ani-
males y son ácidos especialmente preferidos las mezclas cru-
10 das de ácidos grasos del tall-oil que se encuentran en el
mercado. Típicamente, estos tall-oils en forma cruda contie-
nen aproximadamente 40-60 % de ácidos grasos y de 30 a 60 %
de ácidos rosínicos aunque, naturalmente, la composición de-
pende de la pulpa particular empleada. En general, el tall-
15 oil destilado que también es útil en esta invención contie-
ne de 60 a 85 % de ácidos grasos y de 14 a 37 % de ácidos
rosínicos. De nuevo aquí la composición es muy variable ya
que depende de la pulpa particular empleada y, naturalmente,
del procedimiento empleado para la reducción a pulpa y obten-
20 ción del tall-oil. Estos materiales son suministrados por
diferentes proveedores y no es necesario tratarlos aquí con
más detalle. La composición de los ácidos grasos presentes
en el tall-oil generalmente incluye cantidades sustanciales
de ácido oleico, esteárico, linoleico, tanto conjugado como
25 no conjugado, palmitoleico y palmítico. De nuevo, estas com-
posiciones pueden variar. Los ácidos rosínicos presentes en
el tall-oil son los ácidos abiético, neoabiético, dihidro-
abiético, tetrahydroabiético, deshidroabiético, dextropimá-
rico e isodextropimárico. Una discusión más completa de los
30 tall-oils y su composición se encuentra en la Encyclopedia

1 of Chemical Technology, volumen 19, págs. 614 a 629.

5 Como ejemplos específicos de las glioxalidinas que pueden reaccionar con el ácido sebácico, el ácido dilinoleico y otros ácidos dicarboxílicos alifáticos orgánicos de cadena larga en la preparación de sales adecuadas para los fines de esta invención podemos citar las siguientes:

1- (2-hidroxietyl)-2-undecil-glioxalidina,
1- (2-hidroxietyl)-2-tridecil-glioxalidina,
1- (2-hidroxietyl)-2-pentadecil-glioxalidina,
10 1- (2-hidroxietyl)-2-heptadecil-glioxalidina,
1- (2-hidroxietyl)-2-heptadecenil-glioxalidina,
1- (2-aminoetyl)-2-undecil-glioxalidina,
1- (2-aminoetyl)-2-tridecil-glioxalidina,
1- (2-aminoetyl)-2-pentadecil-glioxalidina,
15 1- (2-aminoetyl)-2-heptadecil-glioxalidina,
1- (2-aminoetyl)-2-heptadecenil-glioxalidina,
1- [(2-aminoetyl) aminoetyl]-2-undecil-glioxalidina,
1- [(2-aminoetyl) aminoetyl]-2-tridecil-glioxalidina,
1- [(2-aminoetyl) aminoetyl]-2-pentadecil-glioxalidina,
20 1- [(2-aminoetyl) aminoetyl]-2-heptadecil-glioxalidina,
1- [(2-aminoetyl) aminoetyl]-2-heptadecenil-glioxalidina,
4-metil-2-undecil-glioxalidina,
4-metil-2-tridecil-glioxalidina,
4-metil-2-pentadecil-glioxalidina,
25 4-metil-2-heptadecil-glioxalidina y
4-metil-2-heptadecenil-glioxalidina.

30 Cuando se emplean mezclas de ácidos como cuando se utilizan los tall-oils preferidos de esta invención, también se forman mezclas de glioxalidinas.

Las sales de ácidos dicarboxílicos alifáticos orgánicos

1 se preparan mezclando una glioxalidina del tipo descrito y
un ácido dicarboxílico alifático orgánico del tipo descrito,
en relaciones molares de 1:1 en el caso de que se desee prepara-
5 rar la sal monoamínica o de 2:1 en el caso de que se desee
preparar la sal diamínica y calentando la mezcla de reacción
a temperaturas suficientes para fundir el ácido dicarboxílico
si es un sólido, durante 5 a 15 minutos, con o sin un cata-
lizador, hasta que se obtiene un material homogéneo.

10 Este material se encuentra generalmente en la composi-
ción en una proporción del 10 al 55 % en peso y todavía me-
jor del 10 al 45 %. Más preferiblemente, la sal de glioxali-
dina se encuentra en una proporción del 35 % del peso de la
composición.

15 Frecuentemente se utiliza agua en la formulación de es-
ta invención aunque debe señalarse que solo es necesaria la
presencia de cantidades pequeñas de agua aunque frecuentemen-
te se utiliza algo de agua para que la composición resulte
fluida. En general se emplea de 1 a 40 % en peso y preferi-
blemente alrededor del 20 % en peso de agua en la formula-
20 ción de la composición de esta invención.

25 Se ha hallado que cuando se introducen las composicio-
nes formuladas como se ha descrito antes en el proceso de
fabricación de acrilonitrilo y, más específicamente, en el
proceso de fabricación de acrilonitrilo donde éste se pre-
para por reacción en fase de vapor de propileno y amoniaco
sobre un catalizador, pueden evitarse los problemas de co-
rosión y formación de espuma que aparecen en las últimas
fases del tratamiento de este material. En general, se agre-
gan de 1 a 100 ppm de la composición de esta invención y pre-
30 feriblemente de 2 a 50 ppm de la composición citada a la co-

1 rriente del proceso en un punto que permita que la composi-
ción se encuentre presente en las torres de enfriamiento,
5 en las torres de absorción, en las unidades de recuperación
de acrilonitrilo, en las unidades de rectificación del sub-
producto acetonitrilo y en las unidades de recuperación de
10 productos orgánicos pesados y de aguas residuales. Frecuente-
mente, según la disposición particular de la planta, es ne-
cesario agregar el material de esta invención en más de un
punto. Los lugares adecuados para la adición de este mate-
rial incluyen la línea de neutralización con ácido sulfúri-
co que generalmente se emplea en la torre de enfriamiento
así como la unidad de recuperación de residuos orgánicos.

15 Para ilustrar mejor esta invención, se incluyen los
siguientes ejemplos:

EJEMPLO 1

20 Se prepara una composición de glioxalidina por reacción
de 30 partes en peso de aminoetiletanolamina con 70 partes
en peso de un ácido graso del tall-oil. Después se hacen
reaccionar 88,5 partes de este material con 11,5 partes en
25 peso de ácido azélico (ácido 1,7-heptanodicarboxílico). Des-
pués se mezclan 35 partes en peso de la composición así for-
mada con 25 partes en peso de un polipropilenglicol con un
peso molecular de 3800 aproximadamente, 20 partes en peso
de butil-Cellosolve[®] (éter monobutílico de etilenglicol) y
30 20 partes en peso de agua. La composición anterior se intro-
duce en la torre de enfriamiento de una instalación de fa-
bricación de acrilonitrilo. Antes de la introducción de es-
te material, la velocidad de corrosión en esta unidad par-
ticular era aproximadamente de 20 milimicras al año. Desde
la introducción de 10 ppm de la composición anterior en la

1 torre de enfriamiento, la corrosión ha descendido a menos
de 8 milimicras al año. Debe señalarse que este tratamiento
es de la máxima eficacia solamente cuando el amoniaco de la
5 corriente del proceso se neutraliza con ácido sulfúrico
como se hace rutinariamente en la mayoría de las operacio-
nes comerciales.

También había indicios de corrosión en el rehervidor
de la torre de concentración de esta unidad particular.
Introduciendo 10 ppm de la composición anterior a un pH 7
10 se redujo la corrosión y el ensuciamiento significativa-
mente.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

15 1. Un método para la inhibición de la corrosión en
los sistemas de producción de acrilonitrilo del tipo donde
se hace reaccionar propileno con amoniaco en presencia de
oxígeno y un catalizador, cuyo método consiste en agregar
a la corriente del proceso, después de haber entrado en
20 contacto con el catalizador, de 1 a 100 ppm de una composi-
ción constituida por:

- 25 A. De 1 a 40 % en peso de agua;
B. De 1 a 40 % en peso de un éter monoalquílico de etilen-
glicol;
C. De 5 a 50 % en peso de un polipropilenglicol con un pe-
so molecular de 2500 a 5000 y
D. De 10 a 55 % en peso de una sal de glioxalidina de un
ácido dicarboxílico.

1

2. Se reivindica por último como objeto que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita UN METODO PARA LA INHIBICION DE LA CORROSION EN LOS SISTEMAS DE PRODUCCION DE ACRILONITRILO.

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de quince páginas mecanografiadas.

10

Madrid, 20 de Enero de 1.978

BERNARDO UNGRIA

P.P.



15

20

25

30

