



⑩ ES ⑪ 470776 ⑩ A 1  
⑫ 7 JUN 1978  
⑬ FECHA DE PRESENTACION

5 ENE. 1978

PATENTE DE INVENCION

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

|   |                               |                                     |
|---|-------------------------------|-------------------------------------|
| ④ PRIORIDADES:  |                               |                                     |
| ① NUMERO  | ② FECHA                       | ③ PAIS                              |
| 77.18136  | 14 de Junio de 1.977          | Francia.                            |
| ④ FECHA DE PUBLICIDAD   | ⑤ CLASIFICACION INTERNACIONAL | ⑥ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|   | C 0 7 c                       |                                     |
| ④ TITULO DE LA INVENCION  |                               |                                     |
| PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE ACIDO ACRILICO A PARTIR DE SUS SOLUCIONES EN FOSFATO DE TRI-N-BUTILO. |                               |                                     |
| ⑦ SOLICITANTE (S)   |                               |                                     |
| RHONE-POULENC INDUSTRIES.   |                               |                                     |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE   |                               |                                     |
| 22, Avenue Montaigne, 75-PARIS (8ème), Francia.   |                               |                                     |
| ⑧ INVENTOR (ES)   |                               |                                     |
| Georges BIOLA, Ing., Yves KOMORN, Ing., Gérard SCHNEIDER, Ing.  |                               |                                     |
| ⑨ TITULAR (ES)  |                               |                                     |
|   |                               |                                     |
| ⑩ REPRESENTANTE   |                               |                                     |
| Don José Miguel Gómez-Acebo Pombo.  |                               |                                     |

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la separación de ácido acrílico a partir de sus soluciones en el fosfato de tri-n-butilo, por una técnica particular de destilación.

5. Se sabe que la separación de ácido acrílico a partir de sus medios reaccionales de fabricación, por ejemplo a partir del producto bruto de oxidación del propileno y/o de la acroleína, presenta un problema delicado y numerosos procedimientos se han propuesto a este efecto. Se conocía principalmente una técnica de absorción en fase gaseosa o de extracción en fase líquida del ácido acrílico por medio de diversos disolventes. El ácido acrílico se aísla a continuación por destilación o directamente se esterifica en el medio de extracción (Patente francesa 1.558.432 del 14 de Diciembre de 1967 - Patente francesa 1.452.566 del 5 de Noviembre de 1965).
- 10.
- 15.

- Entre los disolventes ya preconizados, el fosfato de tri-n-butilo es particularmente eficaz. Pero la separación del ácido acrílico a partir de sus soluciones en este disolvente se enfrenta con numerosas dificultades. En efecto, el fosfato de tributilo se degrada cuando se somete a temperaturas elevadas, especialmente en presencia de ácidos y/o de agua, de forma que el agotamiento en ácido acrílico de la solución, por destilación a la presión normal o bajo una presión ligeramente reducida se traduce por una pérdida no despreciable de disolvente. Por otra parte, para obtener un buen rendimiento de absorción o de extracción del ácido acrílico por medio del fosfato de tributilo reciclado tras destilación, es necesario que éste tenga un título tan bajo como sea posible en ácido acrílico. Para evitar la degradación del disolvente y rebajar lo más posible el contenido de éste en ácido acrílico, se po-
- 20.
- 25.
- 30.

dría tratar de efectuar la destilación bajo vacío elevado. Pero, en este caso, se encuentran dificultades de recuperación del ácido acrílico en razón de su punto de cristalización relativamente elevado (13,5 °C) que corresponde a una presión de vapor de algunos mm de mercurio.

5.

Se ha encontrado ahora un procedimiento que remedia estos inconvenientes precisados en la medida en que permite separar sin dificultad el ácido acrílico, recoger el fosfato de tri-n-butilo sensiblemente exento de este ácido y evitar la degradación del fosfato. Otras ventajas de este procedimiento se pondrán de manifiesto en la descripción que sigue.

10.

La presente invención tiene pues por objeto un procedimiento de separación de ácido acrílico a partir de sus soluciones en fosfato de tri-n-butilo que consiste en:

15.

- constituir una fase vapor que comprende sensiblemente todo el ácido acrílico y una parte del fosfato de tri-n-butilo, por calentamiento del líquido de partida en condiciones que eviten la degradación del fosfato de tri-n-butilo,

20.

- a continuación, tras condensación parcial o total de la fase vapor, efectuar a partir de esta fase, una destilación de ácido acrílico, manteniendo en el pie de la columna un contenido en ácido acrílico tal que se puedan aplicar condiciones operatorias que eviten la degradación del fosfato de tri-n-butilo y la cristalización del ácido acrílico en la cabeza de la columna,

25.

- finalmente, preferentemente, reciclar al primer estadio el residuo de destilación.

30.

La solución de partida puede ser de cualquier origen. Puede resultar por ejemplo de la absorción del ácido acrílico por el fosfato de tri-n-butilo a partir de la mezcla gaseosa

5. obtenida por oxidación del propileno y/o de la acroleína, como se ha descrito en la patente francesa 1.558.432 ya citada. Puede igualmente proceder de la extracción líquido-líquido de soluciones acuosas de ácido acrílico por el fosfato de tri-n-butilo. Puede además contener sin inconveniente pequeñas cantidades de otros ácidos orgánicos más ligeros que el ácido acrílico, en particular ácido acético, formado(s) al mismo tiempo que el ácido acrílico y errastado(s) por el disolvente. Como se verá más adelante, estos ácidos pueden

10. aislarse fácilmente en un estadio complementario, en el ámbito del procedimiento de la invención. Por otra parte, si, en el transcurso de las operaciones de absorción o de extracción del ácido acrílico por el fosfato de tributilo, de la acroleína y/o del agua han sido arrastrados, es ventajoso desembarazar la solución de estos compuestos, previamente a la realización del procedimiento según la invención, por ejemplo por calentamiento, eventualmente con inyección de un gas.

15.

20. La concentración en ácido acrílico de la solución de partida es indiferente, el procedimiento de la invención se aplica también y presenta tanto interés en el caso de soluciones concentradas cuanto diluidas del ácido acrílico. A título puramente indicativo, se puede decir que la solución inicial puede contener de 5 a 50 % en peso de ácido acrílico.

25. Según el primer estadio operatorio de la técnica según la invención, se constituye una fase vapor que comprende sensiblemente todo el ácido acrílico y una parte del fosfato de tri-n-butilo, por calentamiento del líquido inicial en condiciones que eviten la degradación del fosfato de tributilo. Con relación a esto el límite superior de temperatura

30. constituye un factor esencial. Conviene no sobrepasar princi-

palmente los 160°C, la gama de temperatura más ventajosa se sitúa entre 110°C y 150°C. La duración del calentamiento tiene igualmente una cierta importancia y debe ser controlada; los tiempos de residencia son tanto más cortos cuanto la temperatura adoptada es más elevada; para la gama de temperaturas precitada, tiempos de residencia comprendidos entre aproximadamente 30 minutos y 5 segundos convienen generalmente para la obtención de una fase vapor que contenga, según la invención, la casi totalidad del ácido acrílico y una fracción del fosfato de tributilo sin degradación del disolvente en fase líquida o vapor.

La presión a aplicar se deduce de las otras condiciones operatorias; su determinación está pues al alcance del técnico en la materia. A título indicativo, se puede decir que se trabaja preferentemente a una presión inferior a la presión atmosférica, en una gama que se sitúa generalmente entre 1 y 30 mm de mercurio.

En la práctica, para la realización del primer estadio operatorio, que puede comprender una o varias etapas, se ha recurrido a los diversos medios de tipo conocido que permitan una vaporización en las condiciones que acaban de describirse: por ejemplo, se puede efectuar una serie de vaporizaciones instantáneas en continuo, o utilizar una columna de platos calentadores, o mejor aplicar la técnica bien conocida de película delgada (ver por ejemplo M. Loncin "Las operaciones unitarias de ingeniería química" pp. 408-411), o también combinar estas diferentes técnicas.

El líquido que queda tras esta fase de vaporización está constituido por fosfato de tri-n-butilo sensiblemente exento de ácido acrílico y de cualquier otro ácido orgánico

ligero que hubiese podido estar presente en el líquido de partida. La obtención de fosfato de tri-n-butilo agotado en ácido orgánico tras este primer estadio operacional, representa una de las ventajas importantes del procedimiento según la invención. En efecto, merced a esta recuperación rápida de una fracción importante del disolvente, este se somete durante un periodo mínimo a un efecto térmico y las mejores condiciones son cumplidas para evitar la degradación del fosfato; además, como el disolvente recuperado no está cargado de ácido, puede reciclarse directamente a las operaciones de extracción o de absorción del ácido acrílico a partir de soluciones o gas que lo contengan, donde da su rendimiento máximo de extracción o de absorción.

Según el segundo estadio operatorio característico del procedimiento de la invención, se somete a la fase vapor formada en el primer estadio, tras condensación parcial o total, a una destilación que permita recoger ácido acrílico de elevada pureza. Las condiciones de temperatura de esta destilación son críticas: en efecto, el punto de ebullición del líquido no debe sobrepasar la temperatura a la cual el fosfato de tributilo se degrada sensiblemente, es decir aproximadamente 160°C, la gama de trabajo más ventajosa se sitúa entre 120 y 150°C. Este resultado no puede ser alcanzado de manera clásica por una reducción suficiente de la presión ya que el ácido acrílico cristaliza en el condensador de cabeza cuando la presión que reina en la columna se disminuye a un valor inferior a 5 mm Hg. Según un rasgo fundamental de la invención, se mantiene en el pie de la columna una cantidad de ácido acrílico al menos suficiente para poder efectuar la destilación en las condiciones de temperaturas buscadas.

La cantidad de ácido acrílico a mantener en la solución puede situarse entre 1 y 20 % preferentemente entre 2 y 10 % para la gama de temperaturas preferida citada más arriba. Como en el estadio precedente, el tiempo de residencia reviste una cierta importancia; es igualmente tanto más corto cuanto la temperatura es más elevada; para una temperatura de 120°C a 150°C, está comprendido entre 1 hora y 30 segundos. La presión se ajusta en función de la temperatura y del contenido en ácido acrílico elegido en cada caso particular y su determinación está al alcance del técnico en la materia. Una gama de presión comprendida entre 5 y 30 mm de Hg conviene generalmente para el conjunto de los casos.

El líquido que sale del pie de la columna, compuesto de fosfato de tri-n-butilo y de una cierta cantidad de ácido acrílico, se recicla ventajosamente al estadio de vaporización que constituye el primer estadio del procedimiento según la presente invención. Se concibe fácilmente el interés de este reciclado merced al cual se puede recoger, sobre el conjunto del procedimiento, la totalidad del ácido acrílico y del fosfato de tri-n-butilo contenidos en la solución de partida. Un modo de realización del procedimiento puede consistir por otra parte en regular el funcionamiento de la columna de destilación de tal forma que el líquido que sale del pie de la columna y que se recicla al primer estadio tenga una concentración del mismo orden que la de la solución de partida. No obstante, este modo de realización no es imperativo y se puede trabajar perfectamente con soluciones iniciales y de reciclado que tenga concentraciones diferentes.

Evidentemente, no se sale del ámbito de la invención no reciclando al primer estadio el líquido que sale del pie

de la columna de destilación, y utilizando este líquido en otra aplicación.

El procedimiento según la invención puede comprender un cierto número de variantes aplicables separadamente o simultáneamente.

5.

Según una primera variante, si la solución de partida contiene, junto al ácido acrílico, otros ácidos orgánicos ligeros, principalmente ácido acético se procede en un estadio complementario, a la destilación de este ácido. Esta separación se efectúa previamente a la destilación del ácido acrílico. Las condiciones de temperatura y de presión son próximas a las de la destilación del ácido acrílico es decir que es necesario aplicar una temperatura al pie de la columna que no entrañe la degradación del fosfato de tributilo y no disminuir la presión a un punto tal que resulte una congelación del ácido acético. Una temperatura del orden de 120-150°C y una presión de 30 a 100 mm de mercurio son condiciones de trabajo favorables.

10.

15.

20.

25.

Según una segunda variante, particularmente interesante cuando se aplica el procedimiento a soluciones relativamente concentradas en ácido acrílico, se introduce todo o parte de la solución a tratar, aguas abajo del dispositivo de vaporización, preferentemente en la propia columna de destilación, a un nivel en el que la concentración en ácido acrílico sea sensiblemente idéntica a la de la solución de alimentación. Una parte del ácido acrílico destila y el líquido que queda en el pie de la columna se envía al dispositivo de vaporización. En otros términos, el conjunto del ciclo operativo permanece por otra parte inalterado.

30.

También se puede introducir en el circuito de los

fluidos, por ejemplo en el condensador de cabeza de la o de las columnas de destilación, inhibidores de polimerización de tipo conocido, como la hidroquinona, el éter metílico de la hidroquinona, u otros.

5. La invención será mejor comprendida por la descripción siguiente de un modo de realización del procedimiento, con referencia al esquema de principio de la figura anexa. El dispositivo de vaporización 1, por ejemplo un evaporador de capa delgada, se alimenta con solución a tratar por el con-
10. ducto 2. En la base del dispositivo 1, el fosfato de tri-n-butilo desembarazado del ácido acrílico y de cualquier otro ácido eventual se extrae y se envia por la línea 3 al estadio de absorción o de extracción del ácido acrílico, aguas arriba del procedimiento según la invención. La fase vapor que
15. contiene el ácido acrílico, eventualmente ácidos ligeros como el ácido acético y una cierta cantidad de fosfato de tri-n-butilo sale del aparato 1 por el conducto 4, a continuación tras condensación parcial o total, se introduce en la columna
20. 5 en la que el ácido acético pasa a la cabeza y es recogido por la canalización 6. La fase líquida restante fluye por el conducto 7 y alimenta la columna de destilación 8 donde el ácido acrílico se escapa por 9 mientras que el líquido extraído en el pie de la columna se recicla por el conducto 10 a la
25. alimentación del dispositivo 1. La columna 5 es facultativa y se suprime si la solución de alimentación no contiene ácidos diferentes del ácido acrílico. El procedimiento según la presente invención puede realizarse en continuo o en discontinuo.

30. El ejemplo siguiente ilustra la invención sin limitarla en modo alguno.

EJEMPLO

5. En este ejemplo, que se refiere al esquema de la figura 1 adjunta. El evaporador de capa delgada (1) es alimentado por la tubuladura (2) con 108,78 partes en peso de una mezcla que contiene 6,52 % en peso de ácido acrílico 93,30 % de tributilfosfato, 0,01 % de agua y 0,17 % de ácido acético. Esta mezcla procede de 82,66 partes de un sistema de absorción del ácido acrílico con el fosfato de tri-n-butilo y de 26,12 partes de un reciclado por el conducto 10.

10. El evaporador (1) se mantiene, por medio de un sistema apropiado, bajo una presión de 5 mm de mercurio y a una temperatura de 128°C. Se produce una separación en una fracción líquida y una fracción vapor.

15. La fracción líquida extraída por (3), por el pié del aparato, representa 76,77 partes que contienen 0,1 % en peso de ácido acrílico y 99,9 % de tributilfosfato. Este líquido, tras una refrigeración conveniente se envía de nuevo al aparato de extracción de ácido acrílico.

20. La fracción vapor, que sale por (4), tras condensación parcial o total se envía a la columna de destilación (5). Representa 32,01 partes en peso que contienen 21,90 % en peso de ácido acrílico, 77,46 % de tributilfosfato 0,59 % de ácido acético y 0,03 % de agua.

25. La columna (5) que funciona bajo 35 mm de mercurio en la cabeza y 42 mm en el pié corresponde a temperaturas respectivas de 40°C y 120°C. La presencia del fosfato de tributilo permite la separación en la cabeza por (6) de 0,19 partes en peso de un efluente que contiene 89,47 % en peso de ácido acético con 5,26 % de ácido acrílico y 5,26 % de agua. El líquido que sale del pié de la columna en (7) representa 31,82 partes

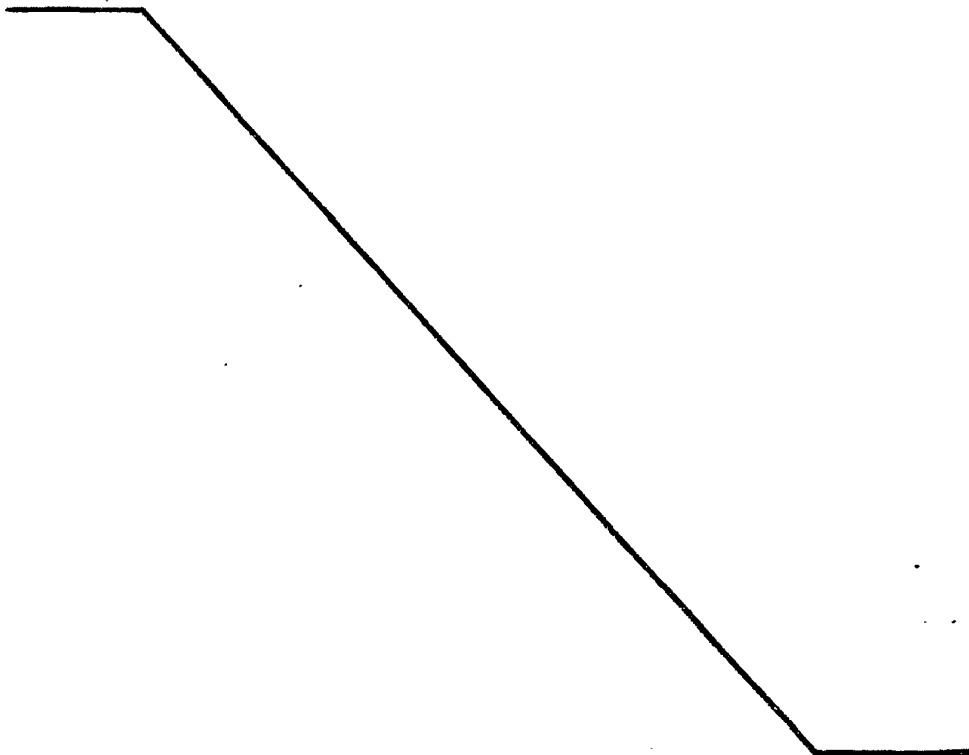
30.

en peso que contienen 77,94 % de tributilfosfato, 22,00 % de ácido acrílico y 0,06 % de ácido acético.

5. Este producto se envía a la columna (8) que funciona bajo 10 mm de mercurio en la cabeza y 12 mm en el pié. Las temperaturas son respectivamente de 40 y 130°C.

10. La fracción de cabeza (9) de 5,7 partes en peso corresponde a la producción de ácido acrílico con una pureza de 99,65 %. El efluente que fluye por 10, se compone de 26,12 partes de un líquido que contiene 94,95 % de fosfato de tributilo y 5,05 % de ácido acrílico, es reciclado a la alimentación del aparato 1.

15. 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.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la separación de ácido acrílico a partir de sus soluciones en fosfato de tri-n-butilo, caracterizado porque:

5. a) se constituye una fase vapor que comprende sensiblemente todo el ácido acrílico y una parte del fosfato de tri-n-butilo por calentamiento de la solución de partida en condiciones que eviten la degradación del fosfato de tri-n-butilo,
10. b) a continuación, tras condensación parcial o total de la fase vapor se efectúa, a partir de esta fase, una destilación de ácido acrílico, manteniendo en el pié de la columna un contenido en ácido acrílico tal que se puedan aplicar condiciones operatorias que eviten la degradación del fosfato de tri-n-butilo y la cristalización del ácido acrílico en la
15. cabeza de la columna.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se recicla a la alimentación del estadio a) el residuo de destilación del estadio b).

20. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se constituye la fase vapor por calentamiento de la solución a una temperatura que no sobrepase los 160°C, mas especialmente comprendida entre 110 y 150°C, con un tiempo de residencia de 30 minutos a 5 segundos bajo una presión de 1 a 30 mm de mercurio.

25. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque se efectúa la destilación del ácido acrílico manteniendo en el líquido una cantidad de ácido acrílico comprendida entre 1 y 20 % en peso y operando a una temperatura del líquido que no sobrepase los 160°C, más especialmente comprendida entre 120 y 150°C, bajo una presión
- 30.

de 5 a 30 mm de mercurio con un tiempo de residencia comprendido entre 1 hora y 30 segundos.

5. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 3 ó 4 y la reivindicación 2, caracterizado porque se introduce todo o parte de la solución a tratar aguas abajo del dispositivo de vaporización y preferentemente en la columna de destilación.

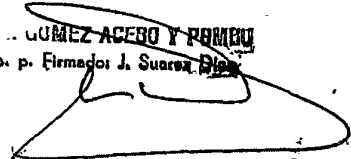
10. 6.- Procedimiento para la separación de ácido acrílico a partir de sus soluciones en fosfato de tri-n-butilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

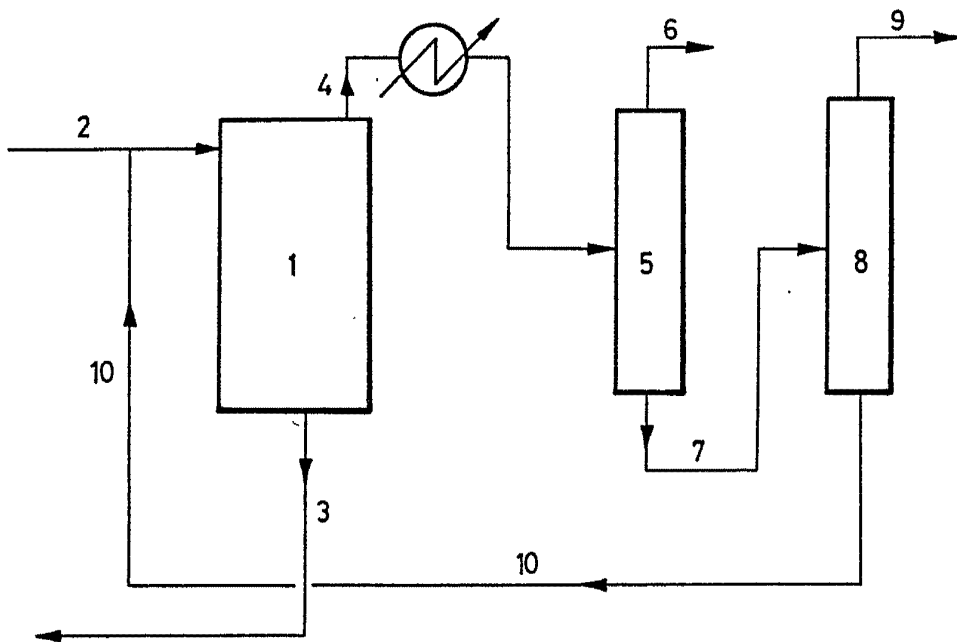
Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15. Madrid, 14 JUN. 1978

RHONE-POULENC INDUSTRIES.

GÓMEZ ACEBO Y POMBOU  
p. p. Firmado: J. Suarez





ESCALA VARIABLE.

Madrid 14 JUN. 1973

J. M. GOMEZ ACEBS Y POMA  
P. A. Firmador: J. S.