

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO 481.587	20 AT
	22	FECHA DE PRESENTACION 15 Junio 1979	

PATENTE DE INVENCION

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

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 942.090	32 FECHA 13 Sept. 1978	33 PAIS EE.UU.
---	---------------------------	-------------------

CADUCADO 16-2-80

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B01 J 1/00	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE ACIDO AGRILICO A PARTIR DE UN EFUENTE GASEOSO"

71 SOLICITANTE (S)

THE STANDARD OIL COMPANY (File 5114)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Midland Building, Cleveland, Ohio 44115, EE.UU.

72 INVENTOR (ES)

David Rudolph Wagner

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-72.051)

jga

1 Se produce ácido acrílico mediante la oxidación
catalítica en fase vapor de propileno o acroleína con oxí-
geno molecular. Puede formarse directamente ácido acríli-
co a partir de acroleína usando un catalizador tal como
5 se encuentra en las Patentes de Estados Unidos 3.736.354
y 3.644.509. También puede formarse ácido acrílico a par-
tir de propileno en una operación de una o dos etapas.
Aun cuando dirigida a la producción de ésteres, la Paten-
te de Estados Unidos 4.060.545 describe catalizadores que
10 son eficaces para convertir directamente propileno en áci-
do acrílico o para convertir propileno en acroleína que
se hace reaccionar después a ácido acrílico. Los cataliza-
dores usados en estos procedimientos se conocen como com-
plejos de óxidos activados.

15 La temperatura de la reacción está comprendida
típicamente entre 300-600°C. La relación entre reacciona-
ntes puede variar ampliamente dependiendo de que se use co-
mo alimentación propileno o acroleína. Puede añadirse va-
por de agua al reactor para aumentar la selectividad del
20 catalizador. La reacción produce un efluente gaseoso del
reactor, que contiene ácido acrílico, acroleína, agua y
diversas impurezas. Estas impurezas consisten en componen-
tes tales como ácido acético y gases inertes.

25 Con el fin de recuperar eficazmente el ácido
acrílico, es necesario en primer lugar obtener el ácido
acrílico en una solución acuosa adecuada para purificar
más tarde. La técnica anterior ha intentado esto de una
diversidad de modos. Como se describe en la sección de la
técnica anterior de la Patente de Estados Unidos 3.926.744,
30 el efluente gaseoso del reactor se enfría primeramente

1 usando un líquido que se obtiene recirculando constituyen-
tes enfriados del condensado procedente de esta primera eta-
pa como líquido de enfriamiento rápido. Este procedimiento
tiene varias desventajas ya que se depositan polímeros en
5 la instalación, y el tamaño de la instalación debe ser re-
lativamente grande para poder manejar tanto el líquido de
enfriamiento rápido como la solución acuosa de ácido acrí-
lico.

10 La referencia anterior presenta otra solución a
la formación de una solución acuosa de ácido acrílico uti-
lizando materiales orgánicos tales como alcohol hexílico
en el sistema de enfriamiento rápido para disminuir la for-
mación de polímeros y ayudar a la separación de acroleína.

15 La Patente de Estados Unidos 3.717.675 describe
un procedimiento en el que el gas de reacción se enfría in-
directamente en primer lugar a una temperatura de 100-200°C,
y los gases previamente enfriados se lavan después con agua
a una temperatura comprendida entre 30 y 90°C. Este proce-
dimiento adolece de la desventaja de necesitar un cambiador
20 de calor indirecto sumamente grande para poder manejar el
efluente gaseoso total del reactor.

25 La presente invención reduce el tamaño de la ins-
talación considerada, y mejora la recuperación de ácido
acrílico partiendo del efluente gaseoso del reactor por me-
dio de una única recirculación de enfriamiento rápido.

RESUMEN DE LA INVENCION

30 Se ha descubierto que la recuperación de ácido
acrílico puede ser mejorada en el procedimiento para la
recuperación de ácido acrílico a partir de un efluente
gaseoso de reactor, que contiene ácido acrílico, acroleína,

1 agua e impurezas producido en la oxidación catalítica en
fase vapor de propileno a acroleína, que comprende las
etapas de:

5 a) enfriar rápidamente el efluente gaseoso del
reactor con un líquido de enfriamiento rápido, en donde
se forman una primera corriente de líquido que contiene
ácido acrílico y una primera corriente de vapor que con-
tiene ácido acrílico;

10 b) enfriar indirectamente dicha primera corrien-
te de vapor para formar una segunda corriente de líquido
que contiene ácido acrílico y una segunda corriente de
vapor;

c) hacer pasar dicha segunda corriente de líqui-
do como el líquido de enfriamiento rápido de la etapa (a).

15 Dentro del alcance de la invención se incluyen
también las etapas de:

20 d) hacer pasar la segunda corriente de vapor
a un lavador que utiliza agua, en donde una tercera co-
rriente de vapor que contiene gases sin condensar se re-
tira por la parte superior del mismo y una tercera corrien-
te de líquido se retira de la parte inferior y;

e) mezclar dicha tercera corriente de líquido
con dicha primera corriente de vapor antes del enfriamien-
to indirecto de la etapa (b).

25 Esta realización de la invención proporciona la
recuperación casi total de ácido acrílico a partir del
efluente gaseoso de reactor mezclando la corriente proce-
dente de la parte inferior del lavador con la primera co-
rriente de vapor producida del sistema de enfriamiento rá-
pido.

1 La invención puede ser mejor comprendida median-
te referencia a los dibujos.

DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

5 La Figura 1 muestra el método de la técnica an-
terior de obtención de una solución acuosa de ácido acrí-
lico para su purificación ulterior.

La Figura 2 muestra una realización de la pre-
sente invención que utiliza el enfriamiento rápido de la
recirculación.

10 La Figura 3 describe una realización única en
la que todas las etapas necesarias para obtener la solu-
ción acuosa de ácido acrílico se llevan a cabo en una co-
lumna.

15 Con referencia a la Figura 1, el efluente gaseo-
so del reactor 1, se hace pasar a la columna de enfriamien-
to rápido 2. La finalidad de esta columna es enfriar el
efluente gaseoso del reactor y condensar el ácido acríli-
co. Se proporciona líquido de enfriamiento rápido a través
de conducto 4 y se pulveriza en contracorriente con la co-
20 rriente de efluente del reactor. El ácido acrílico conden-
sado y agua se retiran de la columna de enfriamiento rápi-
do a través del conducto 6, se enfrían indirectamente en
el cambiador 8 y después se divide en dos corrientes. Una
porción se hace pasar a través del conducto 4 como líquido
de enfriamiento rápido, que se ha descrito anteriormente,
25 y se retira una solución acuosa de ácido acrílico a través
del conducto 10 y se hace pasar para su recuperación pos-
terior y purificación (que no se muestran). La corriente
de vapor 12 retirada de la parte superior de la columna
de enfriamiento rápido contiene típicamente ácido acrílico,
30

1 - acroleína, gases inertes e impurezas. Esta corriente se ha-
ce pasar a un absorbedor 14. Entra agua en el absorbedor
por la parte superior, a través del conducto 16 a una tem-
peratura suficiente para absorber la acroleína permitiendo
5 de este modo retirar de la parte baja del absorbedor una
corriente de líquido 18 que contiene acroleína, y se hace
pasar a la purificación posterior. Los gases inertes se
retiran de la parte superior del absorbedor a través del
conducto 20. Como puede apreciarse de este dibujo, no se
10 recupera la totalidad del ácido acrílico en la columna de
enfriamiento rápido. Una parte se separa en la corriente
gaseosa de la parte superior y sale del sistema con la
acroleína procedente de la parte inferior del absorbedor.
Además, la corriente total de líquido de enfriamiento rápi-
15 do más el ácido acrílico acuoso obtenido como producto se
enfria por medio del cambiador 8, lo que da como resultado
una gran inversión de capital para el cambiador.

La Figura 2 muestra una realización de la pre-
sente invención que utiliza un enfriamiento rápido de re-
20 circulación. El efluente del reactor se hace pasar a tra-
vés del conducto 32, se mezcla con líquido de enfriamiento
rápido 34, y se hace pasar al separador de enfriamiento
rápido 36. Como se muestra en esta figura, el enfriamiento
rápido tiene lugar con contacto en el mismo sentido de co-
25 rriente antes de la entrada en el separador. El enfriamien-
to rápido puede ser también en contracorriente dentro del
separador, como se muestra en la Figura 1. En el separador
36 la solución acuosa de ácido acrílico se retira en forma
de una corriente de la parte inferior a través del conducto
30 38, pasando los vapores restantes por la parte superior a

1 - través del conducto 40. Estos vapores se enfrían indirectamente después en el cambiador de calor 42. Antes de su entrada en el cambiador de calor, puede mezclarse con estos vapores una corriente de recirculación 44.

5 Los vapores se condensan parcialmente después en el cambiador 42 mediante el uso de agua de enfriamiento. La sección 46 situada más en el fondo de cambiador 42 sirve de separador. El líquido condensado que contiene ácido acrílico se hace pasar a través del conducto 34 como el
10 líquido de enfriamiento rápido. Los vapores se envían a través del conducto 48 al lavador 50.

 La finalidad del lavador 50 es retirar gases que no pueden condensarse y acroleína, y recuperar el ácido acrílico restante. Se hace pasar agua al lavador 50 a través del conducto 52. Los gases inertes que contienen algo de acroleína se retiran de la parte superior a través del conducto 54, y una corriente de líquido de la parte inferior, que contiene ácido acrílico, se retira a través del conducto 44. Esta corriente puede mezclarse o bien con
15 los vapores separados del sistema de enfriamiento rápido como muestra la línea de trazo continuo, o puede mezclarse directamente con el líquido de enfriamiento rápido en 34 como muestra la línea discontinua 44a.

 La Figura 3 muestra una realización de la invención en donde todas las etapas del tratamiento están reunidas en una columna. El efluente del reactor se envía a través del conducto 60 a la porción más inferior de la columna
25 62. Por encima de la sección 62 está la sección adiabática 64. El líquido que cae desde la sección de enfriamiento situada por encima enfría al efluente del reactor, conden-

1 sando de este modo ácido acrílico. En la sección de enfriamiento 66, se separa líquido de un plato lateral a través del conducto 68. Este líquido se enfría en el cambiador 70 y se hace recircular a la sección de enfriamiento a través del conducto 72 pulverizándose en contracorriente con los gases que circulan en sentido ascendente. Esto produce el líquido necesario para la recirculación y para el enfriamiento rápido.

10 Los gases restantes sin condensar pasan después a través de la sección de absorción 74. Entra agua por la parte superior de esta sección a través del conducto 76 y actúa del mismo modo que el absorbedor mostrado en la Figura 2. Los gases sin condensar con acroleína se retiran por la parte superior a través del conducto 78, y el líquido condensado desciende a la sección de enfriamiento 66 cayendo en cascada el ácido acrílico hacia la parte baja de la torre. Finalmente la solución acuosa de ácido acrílico se retira a través del conducto 80 y se hace pasar a su recuperación y purificación posteriores.

20 El uso de tal enfriamiento rápido permite una recuperación excelente del ácido acrílico, mejora la eliminación de productos de reacción de bajo punto de ebullición, y no hay necesidad de la refrigeración encontrada en la técnica anterior. El enfriamiento del efluente del reactor para condensar ácido acrílico se efectúa por evaporación del líquido de enfriamiento rápido. El efluente del reactor desciende de este modo de temperatura hasta su temperatura de saturación a su presión de operación. Las temperaturas y presiones de operación varían dependiendo de si se usa propileno o acroleína como alimentación. Las

1 presiones de tales sistemas son bien conocidas en la técnica y están comprendidas habitualmente entre 0,14 y 0,70
kg/cm² manométricos, mientras que la temperatura del efluente del reactor está comprendida habitualmente entre 300 y
5 600°C. El enfriamiento rápido adiabático opera habitualmente a temperaturas superiores a 70°C.

El enfriamiento rápido del efluente del reactor puede ser efectuado en el mismo sentido de la corriente o en contracorriente, prefiriéndose en el mismo sentido.
10 Como muestra la Figura 2, el enfriamiento rápido puede tener lugar en una porción expandida de conducto del efluente del reactor antes de su entrada en el separador de enfriamiento rápido. El líquido de enfriamiento rápido se pulveriza en el mismo sentido con la corriente de los gases. No obstante, el enfriamiento rápido puede ser proporcionado también en contracorriente con boquillas de pulverización en la parte superior del separador de enfriamiento rápido como se conoce en la técnica anterior.

Los gases procedentes del separador de enfriamiento rápido se enfrían indirectamente después en un cambiador de calor tubular. Típicamente se usa agua de enfriamiento como medio de refrigeración. Debido a la naturaleza adiabática del enfriamiento rápido, no es necesaria refrigeración para la operación de este procedimiento. No
25 se requiere refrigeración debido a que se usa un lavador para mejorar la recuperación de ácido acrílico. Otros procedimientos, conocidos en la técnica, usan una sección de enfriamiento rápido refrigerada para mejorar la eficacia de la recuperación.

30 El enfriamiento indirecto consigue la condensa-

1. ción parcial de la corriente gaseosa restante. El líquido
que resulta procedente de esta condensación, a una tempera-
tura de aproximadamente 40°C (dependiendo otra vez de la
presión), se usa después como el líquido de enfriamiento
5 rápido descrito anteriormente. Obteniendo de este modo el
líquido de enfriamiento rápido, se reduce en gran manera
la polimerización, así como la necesidad de enfriamiento
externo.

10 Los vapores que resultan del enfriamiento indi-
recto pueden ser pasados entonces a un lavador de gases.
El propósito de este lavador es separar gases que no pue-
den condensarse y acroleína del ácido acrílico y el agua
restantes. Se carga agua al lavador a una relación de
15 agua/alimentación comprendida entre 0,05 y 0,15 en peso,
prefiriéndose 0,075. La temperatura de operación de esta
agua es aproximadamente 40°C pero puede estar comprendida
entre 32°C y 45°C. A 40°C no es necesaria refrigeración
externa. El número de platos que se encuentran en el lava-
dor será función, como es lógico, de la composición de la
20 alimentación y de la cantidad y temperatura del agua usada
para lavar. Típicamente esta columna consta de aproxima-
damente 14 platos, entrando la alimentación por debajo del
primer plato. El ácido acrílico y el agua se recuperan
en la parte inferior del lavador.

25 Para los fines de recuperación total, esta co-
rriente puede hacerse recircular a uno de dos lugares. Pue-
de mezclarse con los vapores procedentes del sistema de
enfriamiento rápido antes del enfriamiento indirecto, o
puede mezclarse directamente con el líquido de enfriamien-
to rápido recuperado del enfriamiento indirecto que se en-
30

1 vía al sistema de enfriamiento rápido. Así pues, puede ob-
tenerse una excelente recuperación de ácido acrílico me-
diante el uso de la presente invención.

5 La solución acuosa de ácido acrílico recuperada
de la presente invención se hace pasar a la recuperación
y purificación posteriores. Tal purificación es conocida
en la técnica y puede encontrarse en las Patentes de Es-
tados Unidos 3.830.707, 3.859.175 y 3.433.831. Estas pa-
tentes describen diversos procedimientos tales como ex-
10 tracción o arrastre con diversos disolventes para separar
ácido acrílico con la pureza del producto final.

EJEMPLO

15 Una corriente del efluente gaseoso de un reactor
obtenida en la oxidación en fase vapor de propileno, y que
contenía 50% de ácido acrílico siendo el resto ácido acé-
tico, acroleína, agua y gases tales como nitrógeno y dió-
xido de carbono, se hizo pasar al sistema de enfriamiento
rápido de la invención. El sistema de enfriamiento rápido
estaba constituido por una columna de enfriamiento rápido
20 de 3,66 m de largo que contenía 5 boquillas de pulveriza-
ción para el enfriamiento rápido en el mismo sentido de
la corriente y que tenía un recipiente de enfriamiento
rápido colocado en la parte inferior de la columna para
separar el vapor de la fase líquida. El efluente del reac-
25 tor entró en la columna de enfriamiento rápido a una tem-
peratura de 200°C. Todo el líquido recuperado del cambia-
dor de calor indirecto, que contenía aproximadamente 38%
de ácido acrílico, se hizo pasar a las boquillas de pul-
verización de la columna de enfriamiento rápido.

30 Después del enfriamiento rápido, el líquido fue

1 separado de los vapores. La solución acuosa retirada del
separador contenía por término medio 60% en peso de ácido
acrílico. Los vapores de la columna de enfriamiento rápido
a una temperatura de 79°C fueron hechos pasar después a,
5 un cambiador de calor de carcasa y tubos vertical de 20 cm
con una sección de pulverización por encima de él y un re-
cipiente de separación por debajo. Para simular una corrien-
te de colas de 3 ciclos, se hizo pasar agua que contenía
ácido acrílico a la sección de pulverización antes del
10 cambio de calor indirecto.

Se usó agua de enfriamiento sobre el lado de
envoltura del cambiador para enfriar los gases a una tem-
peratura de 40°C. Las fases fueron separadas después, con-
teniendo el líquido de enfriamiento rápido aproximadamente
15 38% de ácido acrílico, y conteniendo los gases aproxima-
mente 1 a 2% de ácido acrílico.

Sin la operación de un lavador para recuperar
el ácido acrílico restante, el sistema de enfriamiento
de la invención con el cambiador indirecto permite una
20 eficacia de recuperación de ácido acrílico del 88%. La
adición de una columna lavadora permitirá conseguir una
recuperación casi completa.

1

REIVINDICACIONES

5

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:

10

1ª.- Un procedimiento para la recuperación de ácido acrílico a partir de un efluente gaseoso de reactor, que contiene ácido acrílico, acroleína, agua e impurezas, producido por la oxidación catalítica en fase vapor de propileno o acroleína, que comprende las etapas de a) enfriar rápidamente el efluente gaseoso del reactor con un líquido de enfriamiento rápido, en donde se forman una primera corriente de líquido que contiene ácido acrílico y una primera corriente de vapor que contiene ácido acrílico; b) enfriar indirectamente dicha primera corriente de vapor para formar una segunda corriente de líquido que contiene ácido acrílico y una segunda corriente de vapor, y c) hacer pasar dicha segunda corriente de líquido como el líquido de enfriamiento rápido de la etapa (a).

15

20

25

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el enfriamiento rápido del efluente gaseoso del reactor se efectúa en el mismo sentido de corriente.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el efluente del reactor se enfría rápidamente a una temperatura comprendida entre 70 y 90°C.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la alimentación es propileno.

1 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación
1ª, que incluye las etapas adicionales de: d) hacer pasar
dicha segunda corriente de vapor a un lavador que utiliza
agua, en donde se retira por la parte superior una tercera
5 corriente de vapor que contiene gases sin condensar, y se
retira de la parte inferior una tercera corriente de lí-
quido que contiene ácido acrílico.

10 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación
5ª, en el que la relación de agua/alimentación del lavador
está comprendida entre 0,05 y 0,10.

 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª,
en el que el lavador contiene entre 10 y aproximadamente
20 platos de absorción.

15 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación
5ª, que incluye la etapa de mezclar dicha tercera corrien-
te de líquido con dicha primera corriente de vapor antes
del enfriamiento indirecto de la etapa (b).

20 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación
5ª, que incluye la etapa de mezclar dicha tercera corrien-
te de líquido con dicha segunda corriente de líquido de la
etapa (b) y hacer pasar las corrientes reunidas como el
líquido de enfriamiento rápido de la etapa (a).

 10ª.- Un procedimiento para la recuperación de
ácido acrílico a partir de un efluente gaseoso.

1

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

5

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

Madrid, 25 JUN. 1979

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder



FIG. 1

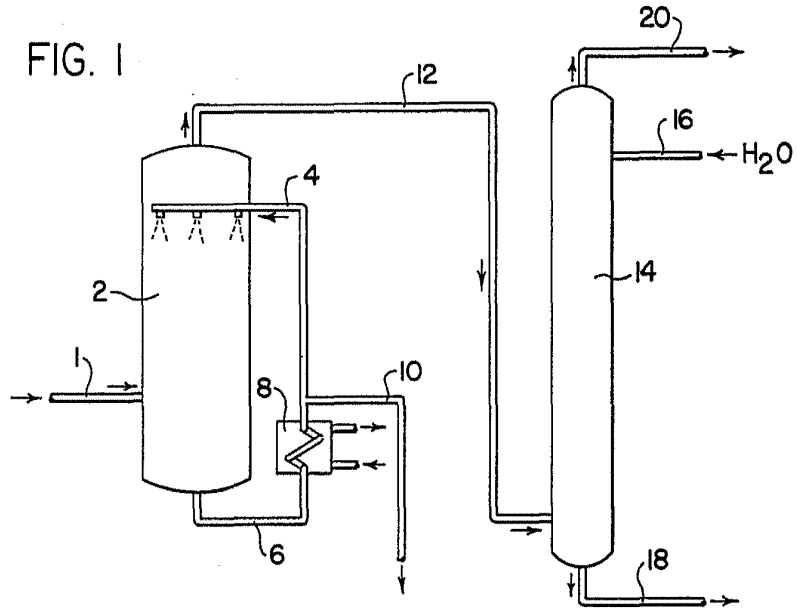
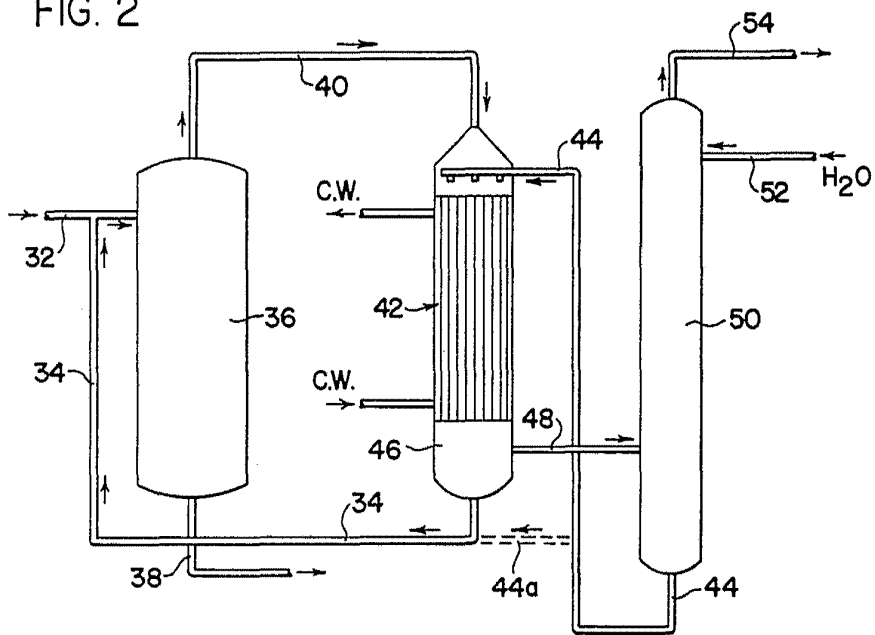
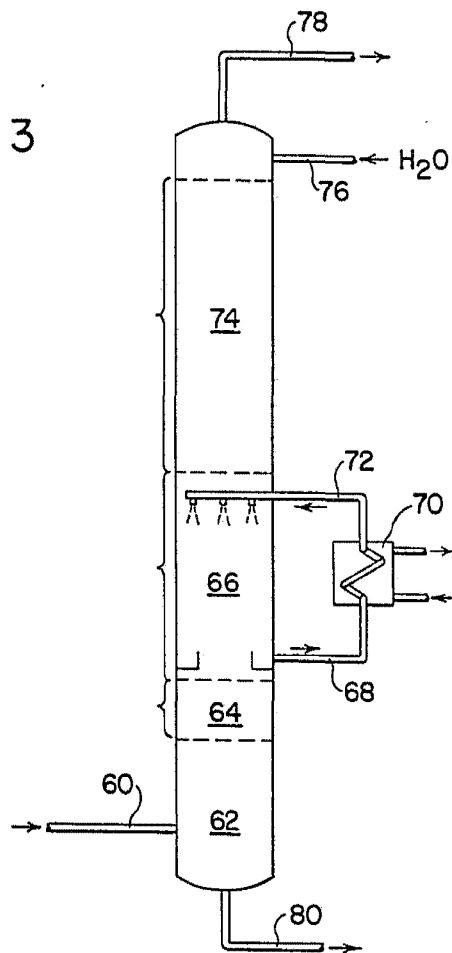


FIG. 2



Alberto de Nizaburu
Por Poder

FIG. 3



Albert E. Blau
For 1224