

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 637**

51 Int. Cl.:
C07C 253/26 (2006.01)
C07C 253/34 (2006.01)
C07C 255/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03796689 .2**
96 Fecha de presentación: **05.12.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1590320**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.11.2005**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR ACRILONITRILO O METACRILONITRILO.**

30 Prioridad:
03.01.2003 US 437836 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.01.2012

73 Titular/es:
INEOS USA LLC
4225 NAPERVILLE ROAD SUITE 600N
LISLE, IL 60532, US

72 Inventor/es:
GODBOLE, Sanjay, P. y
CESA, Mark, C.

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 371 637 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para recuperar acrilonitrilo o metacrilonitrilo

Antecedentes de la Invención

5 Esta invención se dirige a un procedimiento mejorado para la recuperación de monómero de nitrilo del efluente de reactor procedente de un reactor de amoxidación de hidrocarburos. Más particularmente, la invención se dirige a un procedimiento mejorado para la recuperación de monómero de nitrilo contenido en la corriente efluente procedente de la amoxidación de propileno, propano, isobutano o isobutileno en la producción de acrilonitrilo o metacrilonitrilo.

10 Los procedimientos ampliamente usados en la práctica comercial para recuperar los productos de la amoxidación de hidrocarburos comprenden generalmente las etapas de: a) poner en contacto el efluente procedente de un reactor de amoxidación en una torre de temple con un líquido de temple acuoso para enfriar el efluente gaseoso; b) poner en contacto el efluente templado con agua en una torre de absorción, formando una solución acuosa que comprende los productos de amoxidación; c) someter dicha solución acuosa a destilación extractiva con agua en la columna de recuperación para separar el monómero en bruto como una corriente de vapor superior y recoger contaminantes menos volátiles solubles en agua en una corriente residual líquida del fondo de la columna; y d) condensar una
15 corriente de vapor superior para formar una fase orgánica que comprende monómero de nitrilo y una fase acuosa, y decantar la fase orgánica que contiene monómero en bruto. La purificación adicional del monómero de nitrilo puede efectuarse al hacer pasar dicha fase orgánica a una segunda columna de destilación para retirar al menos algunas impurezas del monómero de nitrilo en bruto, y destilar adicionalmente el nitrilo parcialmente purificado en una tercera columna de destilación para obtener el acrilonitrilo o metacrilonitrilo purificado.

20 Procedimientos para la recuperación y purificación de acrilonitrilo y metacrilonitrilo son bien conocidos y ampliamente descritos en la técnica, por ejemplo, en las Patentes de EE. UU. N° 6.107.509, 4.234.510, 3.885.928, 3.459.639, 3.352.764 y 3.198.750.

25 La amoxidación de hidrocarburos, particularmente de alcanos, se efectúa típicamente usando excesos sustanciales de amoníaco. El amoníaco que no se consume en la amoxidación sale del reactor en el efluente, junto con monómero de nitrilo y subproductos de reacción, incluyendo ácido cianhídrico, cianoalcano y el aldehído correspondiente. Los subproductos reaccionan con monómero de nitrilo en presencia de amoníaco sin reaccionar, o entre sí. Por lo tanto, es necesario separar el amoníaco de la corriente efluente inmediatamente después de que la corriente salga del reactor de amoxidación. Convencionalmente, el amoníaco sin reaccionar se retira en la forma de una sal como una parte de la operación de temple, etapa a, al incluir suficiente ácido, por ejemplo, ácido sulfúrico, en el líquido de temple acuoso para neutralizar y capturar el exceso y controlar la adición de los varios componentes de
30 reacción y los parámetros de reacción, sustancialmente todo el amoníaco en exceso será capturado en la etapa de temple.

35 La solución acuosa obtenida de la torre de absorción en la etapa de absorción subsiguiente (etapa b) comprenderá los componentes solubles en agua del efluente, incluyendo monómero de nitrilo, los correspondientes coproductos incluyendo alquilonitrilo y ácido cianhídrico, junto con cantidades menores de contaminantes. Por ejemplo, en un procedimiento para obtener acrilonitrilo, la solución incluirá acrilonitrilo, acetónitrilo y HCN, junto con cantidades menores de acroleína y otros compuestos carbonílicos, amoníaco residual, cianhidrinas y otros contaminantes. El pH variará, dependiendo en parte de los niveles relativos de HCN y amoníaco residual.

40 El acrilonitrilo y los coproductos valiosos incluyendo acetónitrilo se separan en la columna de recuperación. La separación está muy afectada por el pH del sistema, que preferiblemente se mantendrán en el intervalo de 5,5 a 7,5, más preferiblemente de 6 a 7. Dentro del intervalo de pH preferido, la acroleína y otros contaminantes carbonílicos reaccionan con agua y HCN, formando productos de alto peso molecular solubles en agua que permanecen con la fase acuosa. Mantener el pH del sistema en el intervalo preferido también neutralizará otros contaminantes volátiles incluyendo óxidos de nitrógeno, retirándolos de la corriente de producto. Una condición más alcalina promueve la
45 formación de trímeros y polímeros de HCN, y conduce a una pérdida de producto a través de hidrólisis de nitrilo y polimerización de monómero de nitrilo. Las reacciones secundarias forman productos de alto peso molecular que pueden arrastrarse a la columna y conducen a formación de incrustaciones en la columna. A un pH bajo, la acroleína y otros contaminantes volátiles pueden escapar a la corriente superior y contaminar la corriente de producto.

50 La columna de recuperación puede mantenerse a un pH cercano al neutro al verificar el pH y añadir una cantidad apropiada de un compuesto alcalino al sistema según se requiera. La adición puede realizarse en cualquier punto conveniente; típicamente, la adición será a la fase acuosa en el decantador superior y al agua disolvente alimentada a la columna.

Una variedad de aditivos cáusticos solubles en agua, incluyendo hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido potásico e hidróxido sódico, se ha divulgado en la técnica para este uso, como también amoníaco y

alquilaminas. Sin embargo, estos aditivos tienden a reaccionar con uno o más de los productos. Poner en contacto la corriente de producto con materiales cáusticos fuertes puede iniciar polimerizaciones y otras reacciones secundarias; para evitar estas dificultades, el material cáustico se diluirá bien con agua, contribuyendo adicionalmente al problema de la eliminación. El amoníaco y las alquilaminas solubles en agua sufren cianoetilación por el monómero de nitrilo, y las aminas pueden ser suficientemente solubles en acrilonitrilo para ser arrastradas a la corriente de producto.

Sales de ácidos débiles, por ejemplo, carbonatos, bicarbonatos, acetatos y fosfatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, también se han divulgado para este uso, por ejemplo, en la Patente de EE. UU. N° 3.896.007. Estos compuestos suavemente alcalinos pueden añadirse directamente a la columna o a una corriente del procedimiento sin provocar una pérdida de producto significativa. El aditivo más comúnmente empleado en procedimientos comerciales para este propósito es la ceniza de sosa, en parte debido a su bajo coste y fácil disponibilidad. Las sales residuales resultantes de la neutralización se acumulan en los residuos del alambique y finalmente se purgan del procedimiento como agua residual. Cuando el aditivo neutralizante es ceniza de sosa o sosa cáustica, el agua residual contendrá necesariamente un alto nivel de sales sódicas.

GB 714.385 muestra que HCN o lactonitrilo pueden precipitarse de acrilonitrilo en bruto al añadir un óxido, hidróxido, carbonato o cianuro de metal alcalino o metal alcalinotérreo en forma de solución o sólida.

GB 821.958 muestra el uso de materiales alcalinos, tales como hidróxidos, fosfatos, boratos y carbonatos de los metales alcalinos y alcalinotérreos, y amoníaco, para el control del pH en un separador de arrastre de vapor de agua.

GB 1.431.511 muestra el tratamiento de acrilonitrilo impuro con una sal de amonio, metal alcalino o metal alcalinotérreo de un ácido carboxílico alifático débil para hacer que la acroleína y el cianuro de hidrógeno reaccionen para formar acroleinanhidrina.

Las plantas de producción de acrilonitrilo generan un volumen significativo de agua residual que contiene compuestos orgánicos, amoníaco y sales inorgánicas. Métodos para el tratamiento o la eliminación de estas corrientes incluyen incineración térmica o catalítica, biotratamiento, oxidación y reducción en húmedo y vertido en pozos profundos. Estos métodos de eliminación representan una práctica industrial general actual. Sin embargo, los productores de acrilonitrilo están estudiando métodos alternativos de manejo de aguas residuales. Actualmente, gran parte del agua residual generada por plantas de producción de acrilonitrilo en los Estados Unidos se elimina mediante el vertido en pozos profundos de corrientes con bajos niveles de contaminantes y la incineración de corrientes con niveles superiores de impurezas.

La incineración de residuos acuosos que contienen altos niveles de sodio da lugar a graves problemas de corrosión, incluyendo la erosión del revestimiento refractario del horno incinerador. Se necesitan interrupciones periódicas de la planta para permitir la reparación del incinerador y la sustitución del material refractario, contribuyendo sustancialmente a los costes de operación. Reducir sustancialmente el nivel de sodio en el agua residual efluente, reduciendo de ese modo el daño al incinerador e incrementando el tiempo entre interrupciones, proporcionaría así un beneficio económico significativo.

Sumario de la Invención

La presente invención se dirige a un procedimiento mejorado para la recuperación de acrilonitrilo o metacrilonitrilo de una corriente acuosa de productos que comprende monómero de nitrilo y coproductos producidos mediante un procedimiento de amoxidación. Más particularmente, la invención se dirige a un procedimiento de destilación extractiva mejorado para la recuperación de acrilonitrilo o metacrilonitrilo en el que el pH de la columna de recuperación se mantiene cercano al neutro con un aditivo seleccionado de carbonato amónico, carbamato amónico, mezclas que comprenden carbonato amónico y carbamato amónico, y alquilendiaminas.

Descrito más a fondo, el procedimiento de recuperación de monómero de nitrilo comprenderá: poner en contacto un efluente que contiene acrilonitrilo o metacrilonitrilo procedente de un reactor de amoxidación con un líquido acuoso de temple en una primera columna (temple); poner en contacto el efluente de temple gaseoso con agua en una segunda columna (torre de absorción), formando de ese modo una solución acuosa que comprende monómero de nitrilo y coproductos; y someter dicha solución acuosa a una destilación extractiva con agua en una columna de destilación (recuperación) mientras se mantiene el pH de dicha columna de destilación en el intervalo de 5,5 a 7,5, preferiblemente en el intervalo de 6 a 7, al añadir al sistema al menos un compuesto alcalino seleccionado de carbonato amónico, bicarbonato amónico, carbamato amónico y alquilendiaminas. Típicamente, la columna de absorción y la columna de recuperación se mantienen a una presión en el intervalo de 0 a $1,38 \times 10^5$ pascales (20 psig).

Puede efectuarse una purificación adicional al hacer pasar la corriente de vapor superior de nitrilo a una segunda

columna de destilación (columna superior) para retirar al menos algunas de las impurezas del nitrilo en bruto, y destilar adicionalmente el nitrilo parcialmente purificado en una tercera columna de destilación (columna de producto) para obtener acrilonitrilo o metacrilonitrilo como producto.

5 En una realización preferida de la presente invención, el efluente del reactor se obtiene de la zona de reacción de una amoxidación catalizada de propano o propileno, amoníaco y oxígeno en la producción de acrilonitrilo.

En otra realización preferida, el compuesto alcalino se selecciona de carbonato amónico, bicarbonato amónico, carbamato amónico y mezclas de los mismos.

En otra realización preferida, el compuesto alcalino se genera in situ al añadir amoníaco y dióxido de carbono a al menos uno del agua disolvente empleada en la destilación extractiva y la fase acuosa del decantador superior.

10 Descripción Detallada de la Invención

15 En el procedimiento mejorado de esta invención, una solución acuosa que comprende monómero de nitrilo y coproductos, por ejemplo la corriente acuosa de producto procedente de la columna de adsorción de un procedimiento de amoxidación, se alimenta a una columna de destilación y se somete a destilación extractiva con agua en la que agua disolvente se introduce en la parte superior de dicha columna. Una primera corriente de vapor superior que comprende monómero de nitrilo con algo de agua se retirará de la parte superior de la columna y se condensará hacia un decantador superior, y una primera corriente líquida que contiene agua y coproductos e impurezas solubles en agua se recogerá del fondo de dicha columna.

20 Típicamente, la corriente acuosa de producto procedente de la columna de adsorción comprenderá acrilonitrilo o metacrilonitrilo junto con subproductos de reacción que incluyen acroleína, acetonitrilo (o análogos sustituidos en el metilo), HCN y sales amónicas, típicamente sulfatos amónicos. También pueden estar presentes diversos contaminantes tales como cianhidrinas y óxidos de nitrógeno que surgen de reacciones secundarias. El pH variará, dependiendo en parte de varios factores del procedimiento, incluyendo la capacidad para medir exactamente la adición de los diversos componentes de reacción y para controlar los parámetros de la reacción de amoxidación. Apartamientos en el control del procedimiento pueden crear desviaciones mayores que las anticipadas en el contenido de amoníaco del efluente del reactor. Si no se retira completamente en la etapa de temple, el amoníaco puede arrastrarse a la columna de recuperación, alcalinizando la columna y el decantador superior.

30 La columna de destilación se mantiene a un pH próximo al neutro en el intervalo de 5,5 a 7,5, más preferiblemente en el intervalo de 6 a 7, para minimizar la pérdida de producto. La técnica divulga el uso de sosa cáustica y una variedad de otros materiales cáusticos para neutralizar la acidez en exceso en la columna. Cuando está presente amoníaco en la corriente del procedimiento, alcalinizando la columna y requiriendo la adición de un compuesto ácido para ajustar el pH, la técnica divulga además el uso de ácido acético como aditivos.

35 En el procedimiento mejorado de esta invención, el mantenimiento de la columna de destilación a un pH cercano al neutro puede efectuarse al añadir un compuesto alcalino seleccionado del grupo que consiste en carbonato amónico, carbamato amónico, alquilendiaminas y mezclas de los mismos al agua que se recupera y se recicla a la columna como agua disolvente.

40 La acidez de una corriente del procedimiento procedente de la columna de temple, y de ese modo la acidez de la solución acuosa, puede variar ampliamente con el tiempo. La adición de carbonato amónico a la corriente acuosa en la columna será una mezcla de carbonato/bicarbonato. La capacidad tamponadora de las mezclas de carbonato/bicarbonato amónico sirve para mantener el pH cercano al neutro, si una desviación en la corriente del procedimiento provoca un incremento o una disminución en los componentes ácidos. Así, el amoníaco presente en la corriente del procedimiento puede ser absorbido por el bicarbonato amónico para formar carbonato amónico, evitando la necesidad de proporcionar el uso de un aditivo ácido. Por otra parte, las soluciones acuosas de carbonato amónico solo son suavemente alcalinas; un exceso moderado de carbonato amónico será tolerado por el sistema sin riesgo de pérdida de producto al alcalinizar la columna.

45 El carbonato amónico y su anhídrido, el carbamato amónico, están fácilmente disponibles de fuentes comerciales, como también el bicarbonato amónico. Se dice que la clase comercial de carbonato amónico es una sal doble de bicarbonato amónico y carbamato amónico, $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$. Alternativamente, los carbonatos amónicos se preparan convenientemente al poner en contacto amoníaco acuoso y dióxido de carbono, preferiblemente en un aparato de absorción, y controlar el proceso exotérmico con medios de enfriamiento apropiados.

50 Las alquilenaminas, por ejemplo, etilendiamina, propilendiamina y hexametilendiamina así como los análogos cíclicos de las mismas, también son bases difuncionales solubles en agua capaces de formar soluciones acuosas tamponadas. Una amplia variedad de diaminas adecuadas está fácilmente disponible de fuentes comerciales, y estas también pueden encontrarse útiles, individualmente o en combinación, para proporcionar sistemas

5 tamponados para neutralizar la solución acuosa procedente de la torre de absorción. Tanto la alquilendiamina como las correspondientes sales de mono- y di-amino que resultan al valorar con componentes ácidos de la corriente del procedimiento son necesariamente solubles en agua. Aminas secundarias y terciarias tales como, por ejemplo, N,N'-dimetiletildiamina y N,N,N',N'-tetrametiletildiamina son menos susceptibles de cianoetilarse, y así pueden preferirse.

La cantidad de compuesto alcalino añadida será suficiente para mantener el pH de la columna de recuperación cerca del neutro. Pueden añadirse convenientemente diaminas y carbonatos amónicos al decantador superior de la columna de destilación y al agua disolvente. Alternativamente, el carbonato amónico puede generarse in situ al añadir separadamente cantidades apropiadas de amoníaco y dióxido de carbono al agua del ciclo.

10 EJEMPLOS

Siete muestras de alimentación ácida a la columna recogidas de la columna de absorción se neutralizaron al añadir cantidades suficientes de un aditivo alcalino para producir un pH de 7. Los aditivos y las cantidades usados se resumen en la siguiente Tabla 1.

15 Una porción de cada una se dejó reposar a temperatura ambiente durante 20 h para determinar la cantidad de desplazamiento del pH. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Porciones separadas de cada una se trataron con cantidades iguales de ácido acético. El cambio en el pH para cada una se resume en la Tabla 1.

La velocidad de cianoetilación, relativa a la dietilamina, también se determinó para cada aditivo. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

20 Tabla 1.

Ejemplo	Aditivo	Moles relativos	Desplazamiento del pH	Cambio de pH con ácido acético	Vel. relativa de cianoetilación
1	Carbonato amónico	2,08	0,06	0,37	0,040
2	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	1,22	0,08	0,38	1,75
3	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	1,33	0,06	0,37	0,003
Comp. 1	amoníaco	2,36	0,11	0,73	0,018
Comp. 2	dietilamina	2,76	0,41	1,23	1,00
Comp. 3	trimetilamina	2,79	0,22	0,85	0,003
Comp. 4	carbonato sódico	1,00	0,07	0,45	<0,003

Aunque se requieren dos veces la cantidad molar de carbonato amónico, en comparación con el carbonato sódico, para producir un pH de 7, la capacidad tamponadora del carbonato amónico es mayor, según se refleja en el desplazamiento inferior en el pH con la adición de ácido acético.

25 Se observará que la pérdida en acrilonitrilo debida a la cianoetilación es aceptablemente baja para el carbonato amónico y para la N,N,N',N'-tetrametiletildiamina. La velocidad de cianoetilación para la etilendiamina, una amina primaria, es mucho mayor, provocando una pérdida inaceptable en el acrilonitrilo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la fabricación de un monómero de nitrilo seleccionado del grupo que consiste en acrilonitrilo y metacrilonitrilo, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto un efluente gaseoso que comprende monómero de nitrilo procedente de un reactor de amoxidación con un líquido de temple acuoso en una primera columna; poner en contacto el efluente de temple gaseoso procedente de dicha primera columna con agua en una segunda columna, formando de ese modo una solución acuosa que comprende monómero de nitrilo y coproductos; y someter dicha solución acuosa a una destilación extractiva con agua en una columna de destilación de recuperación empleando agua disolvente y recogiendo dicho monómero de nitrilo junto con agua en un decantador superior, en donde el pH del contenido de dicha columna de destilación se mantiene en el intervalo de 5,5 a 7,5 al añadir un compuesto alcalino, en donde dicho compuesto alcalino se selecciona del grupo que consiste en carbonato amónico, bicarbonato amónico, carbamato amónico, alquilendiamina y mezclas de los mismos.
- 10 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho pH se mantiene en el intervalo de 6 a 7.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho compuesto alcalino es carbonato amónico.
- 15 4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho compuesto alcalino es una mezcla que comprende bicarbonato amónico y carbamato amónico.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicho carbonato amónico se genera in situ al añadir amoníaco y dióxido de carbono a dicha agua disolvente.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho compuesto alcalino es una alquilendiamina.
- 20 7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho compuesto alcalino es una alquilendiamina seleccionada del grupo que consiste en etilendiamina y una N,N,N',N'-tetraalquiletildiamina.