

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(11) **PI 0009462-5 B1**

(22) Data de Depósito: 24/03/2000
(45) Data da Concessão: 22/02/2012
(RPI 2146)



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

(54) Título: **PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE UMA MONONITRILA INSATURADA SELECIONADA DO GRUPO CONSISTINDO EM ACRILONITRILA E METACRILONITRILA.**

(30) Prioridade Unionista: 31/03/1999 US 09/282877

(73) Titular(es): Ineos USA LLC, Innovene USA LLC, O&D USA LLC, The Standard Oil Company

(72) Inventor(es): Donald Eugene Meihls, Michael Keith Hagans, Patrick Michael Conrath, Sanjay Purushottam Godbole

"PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE UMA MONONITRILA INSATURADA SELECIONADA DO GRUPO CONSISTINDO EM ACRILONITRILA E METACRILONITRILA"

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

5 A presente invenção é direcionada para um processo melhorado para a fabricação de acrilonitrila ou metacrilonitrila. Especialmente, a invenção atual é direcionada para um processo melhorado relacionado com a recuperação e a purificação de acrilonitrila ou metacrilonitrila produzidas pela reação direta de propileno, propano ou
10 isobutileno, amônia e oxigênio na presença de um catalisador.

 Tipicamente, a recuperação e a purificação de acrilonitrila/metacrilonitrila produzidas pela reação direta de um hidrocarboneto selecionado do grupo consistindo em propano, propileno ou isobutileno, amônia e oxigênio na presença de um catalisador tem sido feita
15 transportando-se o efluente do reator contendo acrilonitrila/metacrilonitrila para uma primeira coluna (resfriar bruscamente) onde o efluente do reator é resfriado com uma primeira corrente aquosa, o transporte do efluente resfriado contendo acrilonitrila/metacrilonitrila para uma segunda coluna (absorvedora) onde o efluente resfriado é colocado em contato com uma
20 segunda corrente aquosa para absorver a acrilonitrila/metacrilonitrila em uma segunda corrente aquosa, o transporte da segunda corrente aquosa contendo acrilonitrila/metacrilonitrila da segunda coluna para uma primeira coluna de destilação (coluna de recuperação) para a separação da acrilonitrila/metacrilonitrila bruta da segunda corrente aquosa, e o transporte
25 da acrilonitrila/metacrilonitrila bruta separada para uma segunda coluna de destilação (coluna de topo) para remover pelo menos algumas impurezas da acrilonitrila/metacrilonitrila bruta, e o transporte da acrilonitrila/metacrilonitrila parcialmente purificada para uma terceira coluna (coluna de produto) para obter-se o produto acrilonitrila/metacrilonitrila. As

patentes US 4.234.510; 3.885.928; 3.352.764; 3.198.750 e 3.044.966 são ilustrativas de processos típicos de recuperação e purificação de acrilonitrila e metacrilonitrila.

5 Algumas modificações no processo típico de recuperação e purificação descrito acima foram exploradas incluindo-se o reciclo da corrente de fundo da coluna de produto para a porção inferior da coluna de produto através de um refeedor. O refeedor é utilizado para reaquecer a corrente de fundo da coluna de produto antes da reentrada na coluna de produto. A adição de água na coluna de produto incluindo o refeedor foi
10 sugerida através de observação constatada de que a corrosão tem sido um problema nos tubos do refeedor.

Embora a fabricação de acrilonitrila/metacrilonitrila incluindo a recuperação e a purificação tenham sido praticadas comercialmente por muitos anos, existem ainda áreas nas quais melhorias teriam um benefício
15 substancial. Uma daquelas áreas para melhoramento é na eliminação ou redução substancial de reações poliméricas indesejáveis que resultam na formação de depósitos em determinadas colunas com o tempo, resultando na necessidade de parar a planta para limpeza. A invenção atual é direcionada para uma melhoria no processo atual de fabricação de acrilonitrila que resulta
20 em uma eliminação substancial da formação de depósitos na operação da coluna de produto dessa forma aumentando substancialmente o tempo entre as paradas e a limpeza da planta resultando em um benefício econômico substancial durante a fabricação de acrilonitrila/metacrilonitrila.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

25 O objetivo principal da invenção atual é fornecer um processo melhorado para a fabricação de acrilonitrila/metacrilonitrila.

Um outro objetivo da invenção atual é fornecer um processo melhorado para a recuperação e operação de acrilonitrila ou metacrilonitrila produzidas pela reação direta de um hidrocarboneto selecionado do grupo

consistindo em propileno, propano e isobutileno, amônia e oxigênio na presença de um catalisador.

Objetivos adicionais, vantagens e características novas da invenção serão apresentadas em parte da descrição que se segue, e em parte, ficarão aparentes para aqueles versados na técnica após o exame do que se segue ou poderá ser aprendida através da prática da invenção. Os objetivos e vantagens da invenção poderão ser percebidos e obtidos por intermédio dos instrumentos e combinações especialmente enfatizados nas reivindicações anexas. Para se obter o que se segue e outros objetivos e de acordo com o objetivo da invenção atual conforme englobado e amplamente descrito aqui, o processo da invenção atual é composto do transporte de um efluente de reator contendo acrilonitrila/metacrilonitrila para uma primeira coluna (resfriar bruscamente) onde o efluente do reator é resfriado com pelo menos uma corrente aquosa, o transporte do efluente resfriado contendo acrilonitrila/metacrilonitrila para uma segunda coluna (absorvedora) onde o efluente resfriado é colocado em contato com pelo menos uma segunda corrente aquosa para absorver a acrilonitrila/metacrilonitrila em pelo menos uma segunda corrente aquosa, o transporte de pelo menos uma segunda corrente aquosa que contem a acrilonitrila/metacrilonitrila da segunda coluna para uma primeira coluna de destilação (coluna de recuperação) para a separação da acrilonitrila/metacrilonitrila bruta de pelo menos uma segunda corrente aquosa, e o transporte da acrilonitrila/metacrilonitrila bruta separada para uma segunda corrente de destilação (coluna de topo) para remover pelo menos algumas impurezas da acrilonitrila/metacrilonitrila bruta, e o transporte da acrilonitrila/metacrilonitrila parcialmente purificada para uma terceira coluna de destilação (coluna de produto) para purificar ainda mais a acrilonitrila/metacrilonitrila, a recuperação da acrilonitrila/metacrilonitrila purificada como uma corrente lateral da coluna de produto, e introduzindo cerca de 100 a cerca de 2000 ppm de água consistindo em vapor e água

destilada em uma corrente de fundo obtida da coluna de produto e reciclando pelo menos parte da corrente de fundo de produto obtida da coluna de produto para a porção de fundo da coluna de produto.

5 Em uma realização preferida da invenção atual, a corrente de fundo da coluna de produto é reciclada para a coluna de produto através de um refeedor da coluna de produto.

Em uma outra realização preferida da invenção atual, o vapor ou água destilada são adicionados na corrente de fundo da coluna de produto antes da entrada no refeedor da coluna de produto.

10 Ainda em uma outra realização preferida da invenção atual o vapor ou água destilada são adicionados na corrente de fundo da coluna de produto no refeedor da coluna de produto.

15 Em outra realização preferida da invenção atual o vapor ou água destilada são adicionados no fundo da coluna de produto abaixo do ponto onde o produto acrilonitrila é retirado da coluna de produto.

Em outra realização preferida da invenção atual o vapor ou água destilada são adicionados na corrente de fundo da coluna de produto depois que a corrente de fundo da coluna de produto saiu do refeedor.

20 Ainda em outra realização preferida da invenção atual, o processo é realizado com o efluente do reator obtido da amoxidação de propano ou propileno, amônia e oxigênio para produzir a acrilonitrila.

25 Em uma outra realização preferida da invenção atual, o efluente do reator é obtido pela reação de propano, propileno, amônia e ar em um reator de leito fluido quando em contato com um catalisador de leito fluido.

Em outro aspecto da invenção atual, o processo compreende o transporte de um efluente de reator contendo acrilonitrila/metacrilonitrila para uma primeira coluna (resfriar bruscamente) onde o efluente do reator é resfriado com pelo menos uma corrente aquosa, o transporte do efluente

resfriado contendo acrilonitrila/metacrilonitrila para uma segunda coluna (absorvedora) onde o efluente resfriado é colocado em contato com pelo menos uma segunda corrente aquosa para absorver a acrilonitrila/metacrilonitrila em pelo menos uma segunda corrente aquosa, o

5 transporte de pelo menos uma segunda corrente aquosa contendo acrilonitrila/metacrilonitrila da segunda coluna para uma primeira coluna de destilação (coluna de recuperação) para a separação da acrilonitrila/metacrilonitrila bruta de pelo menos uma segunda corrente aquosa, e o transporte da acrilonitrila/metacrilonitrila bruta separada para

10 uma segunda coluna de destilação (coluna de topo) para remover pelo menos algumas impurezas da acrilonitrila/metacrilonitrila bruta, e o transporte da acrilonitrila/metacrilonitrila parcialmente purificada para uma terceira coluna de destilação (coluna de produto) para purificar ainda mais a acrilonitrila/metacrilonitrila, a recuperação de uma corrente lateral contendo

15 a acrilonitrila/metacrilonitrila purificada da coluna de produto, o reciclo de pelo menos parte da corrente de fundo de produto obtida da coluna de produto para a porção de fundo da coluna de produto e a introdução diretamente na coluna de produto abaixo do ponto onde a corrente lateral contendo acrilonitrila/metacrilonitrila é localizada, de cerca de 100 a cerca de

20 2000 ppm de água consistindo em vapor e água destilada.

Em um outro aspecto da invenção presente, o processo para a fabricação de uma mononitrila insaturada selecionada do grupo consistindo em acrilonitrila e metacrilonitrila compreende a reação de um hidrocarboneto selecionado do grupo consistindo em propano, propileno e isobutileno com

25 amônia e oxigênio em uma zona de reação na presença de catalisador para produzir a mononitrila correspondente, a recuperação da mononitrila correspondente da zona de reação, a destilação da mononitrila recuperada em uma série de colunas de destilação para remover substancialmente todas as impurezas da mononitrila, a recuperação da mononitrila purificada como uma

corrente lateral da coluna final de destilação e a introdução direta de cerca de 100 a cerca de 2000 ppm de água na forma selecionada do grupo consistindo em vapor, água destilada e misturas dos mesmos na coluna final de destilação em um ponto na coluna final de destilação abaixo do qual a corrente lateral
5 contendo a mononitrila purificada está localizada.

Ainda em outro aspecto da invenção atual, o processo para a fabricação de uma mononitrila insaturada selecionada do grupo consistindo em acrilonitrila e metacrilonitrila compreende a reação de um hidrocarboneto selecionado do grupo consistindo em propano, propileno e isobutileno com
10 amônia e oxigênio em uma zona de reação na presença de um catalisador para produzir a mononitrila correspondente, a recuperação da mononitrila correspondente da zona de reação, a destilação da mononitrila recuperada em uma série de colunas de destilação para remover substancialmente todas as impurezas da mononitrila, a recuperação da mononitrila como uma corrente
15 lateral da coluna final de destilação, a introdução de cerca de 100 a cerca de 2000 ppm de água na forma selecionada do grupo consistindo em vapor, água destilada e misturas dos mesmos em uma corrente de fundo obtida da coluna final de destilação e o reciclo de pelo menos parte da corrente de fundo obtida da coluna final de destilação para a porção de fundo da coluna final de
20 destilação.

Foi verificado que a injeção de vapor ou água destilada na corrente de fundo da coluna de produto nas quantidades apresentadas acima levou a uma substancial redução na formação de depósitos poliméricos na coluna de produto e no refeedor. O resultado desta redução substancial em
25 reações poliméricas indesejáveis é um aumento no tempo da corrida entre as manutenções previstas da planta. Na prática da invenção atual os requerentes foram capazes de aumentar o tempo da corrida entre as manutenções do refeedor da coluna de produto em pelo menos seis vezes e não foi detectada nenhuma polimerização na coluna de produto o que resulta em economias

significativas sem se observar qualquer problema de corrosão.

Um catalisador convencional de amoxidação em leito fluido poderá ser utilizados na prática da invenção. Por exemplo, o catalisador de leito fluido descrito nas patentes US 3.642.930 e 5.093.299 aqui incorporadas
5 como referência, poderá ser utilizado na prática da invenção atual.

BREVE DESCRIÇÃO DO DESENHO

A figura 1 é uma representação esquemática do processo da invenção atual aplicado à fabricação de acrilonitrila.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

10 O processo da invenção atual será agora descrito em detalhes com referência à figura 1.

O efluente do reator obtido pela reação direta de propano ou propileno, amônia e gás contendo oxigênio em uma zona de reação (não mostrada) na presença de um catalisador, é transportado para uma coluna de resfriamento brusco 10 através da tubulação 11, onde os gases quentes efluentes do reator são resfriados por contato com uma corrente aquosa que entra na coluna 10 através da linha 14. O gás efluente resfriado compreendendo acrilonitrila (incluindo outros produtos como acetonitrila, cianeto de hidrogênio e impurezas) é então passado para o fundo de uma coluna absorvedora 20 através da linha 12 onde a acrilonitrila é absorvida em uma
15 segunda corrente aquosa que entra no topo da coluna absorvedora 20 através da linha 24. O efluente não absorvido sai do topo da coluna absorvedora 20 através da tubulação 22. A corrente aquosa contendo acrilonitrila é então transportada do absorvedor 20 através da linha 23 para a porção superior de
20 uma primeira coluna de destilação 30 (coluna de recuperação) para purificar ainda mais o produto. O produto de acrilonitrila parcialmente purificado é recuperado da porção de topo da coluna de recuperação 30 e enviado para uma segunda coluna de destilação 40 (coluna de topo) através da linha 32, enquanto a água e outras impurezas são removidas da coluna de recuperação 30 através
25

da linha 33. Na coluna de topo 40, os subprodutos tais como HCN poderão ser separados e removidos da acrilonitrila em uma corrente de topo através da linha 42. A corrente contendo acrilonitrila é então transferida para uma terceira coluna de destilação (coluna de produto) 50 para uma purificação adicional. A acrilonitrila purificada é removida da coluna de produto 50 como uma corrente lateral através da linha 51. A corrente de fundo sai da coluna de produto 50 através da linha 53. Pelo menos uma porção da corrente de produto de fundo é reciclada para a coluna de produto 50 através da linha 54. Este corrente de produto de fundo reciclada entra em um refeedor 55 onde ela é reaquecida antes do reciclo na coluna de produto 50. Adicionalmente, de acordo com a prática da invenção atual a corrente de produto de fundo reciclada é tratada com vapor ou água destilada de forma que esta corrente contenha entre cerca de 100 a 2000 ppm de água antes da reentrada na coluna de produto 50. Apesar de acreditar-se que o vapor ou água destilada podem ser injetados na corrente de produto de fundo reciclada em qualquer ponto antes da reentrada no fundo da coluna de produto e no circuito do refeedor é preferível injetar-se o vapor ou a água destilada na corrente de fundo de produto reciclada antes da entrada no refeedor 55.

Em uma realização preferida da invenção atual, o vapor ou água destilada na faixa de 500 a 1000 ppm é injetado na corrente de fundo de produto.

De preferência, a reação de amoxidação é realizada em um reator de leito fluido apesar de outros tipos de reatores tais como reatores de transporte em linha serem considerados. Os reatores de leito fluido, para a fabricação de acrilonitrila são bem conhecidos na técnica anterior. Por exemplo, o projeto de reator apresentado na patente US 3.230.246 incorporada aqui como referência, é adequado.

As condições para que a reação de amoxidação ocorra são bem conhecidas na técnica anterior conforme evidenciado pelas patentes US

5.093.299; 4.863.891; 4.767.878 e 4.503.001; aqui incorporadas como referência. Tipicamente o processo de amoxidação é realizado através do contato de propano, propileno ou isobutileno na presença de amônia e oxigênio com um catalisador de leito fluido em uma temperatura elevada para produzir a acrilonitrila ou metacrilonitrila. Qualquer fonte de oxigênio poderá ser utilizada. Por razões econômicas no entanto, é preferível utilizar-se ar. A razão molar típica de oxigênio para olefina na alimentação deve variar de 0,5:1 até 4:1, de preferência de 1:1 a 3:1. A razão molar de amônia para olefina na alimentação da reação poderá variar entre 0,5:1 até 5:1. Realmente não há nenhum limite superior para a razão amônia - olefina, mas geralmente não há nenhuma razão para se exceder uma razão de 5:1 por razões econômicas.

A reação é realizada em uma temperatura entre as faixas de cerca de 260 ° a 600 °C, mas as faixas preferidas são 310 ° a 500 °C, especialmente preferidas entre 350 ° a 480 °C. O tempo de contato, apesar de não ser crítico, geralmente está na faixa de 0,1 a 50 segundos, com a preferência sendo de um tempo de contato de 1 a 15 segundos.

Qualquer catalisador convencional de amoxidação em leito fluido poderá ser utilizado na prática da invenção atual. Exemplos específicos de catalisadores de amoxidação adequados podem ser encontrados nas patentes US 3.642.930; 5.093.299, e 5.854.172 incorporadas aqui como referência.

Tipicamente, a coluna absorvedora, a coluna de recuperação, a coluna de topo, e a coluna de produto são mantidas na faixa entre 0 a 103,5 kPa manométrico, 0 a 138 kPa manométrico, 0 a 69 kPa manométrico, e - 828 a 6,9 kPa manométrico, respectivamente.

Como ficará evidente para aqueles versados na técnica, várias modificações desta invenção podem ser feitas ou seguidas à luz da apresentação e discussão que se segue sem se afastarem do espírito e escopo da apresentação ou do escopo das reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a fabricação de uma mononitrila insaturada selecionada do grupo consistindo em acrilonitrila e metacrilonitrila, caracterizado pelo fato de compreender: o transporte de um efluente de reator
5 contendo a mononitrila insaturada para uma primeira coluna onde o efluente do reator é resfriado com uma primeira corrente aquosa; o transporte do efluente resfriado contendo a mononitrila insaturada para uma segunda coluna onde o efluente resfriado é colocado em contato com uma segunda corrente aquosa para absorver a mononitrila insaturada em uma segunda corrente
10 aquosa; o transporte da segunda corrente aquosa contendo a mononitrila insaturada da segunda coluna para uma primeira coluna de destilação para a separação da mononitrila insaturada bruta da segunda corrente aquosa; o transporte da mononitrila insaturada bruta separada para uma segunda coluna de destilação para remover pelo menos algumas impurezas da mononitrila
15 bruta; e o transporte da mononitrila insaturada bruta parcialmente purificada para uma terceira coluna de destilação para purificar ainda mais a mononitrila insaturada bruta; a recuperação da mononitrila insaturada purificada em uma corrente lateral a partir da terceira coluna de destilação; a introdução de 100 a 2000 ppm de água, na forma selecionada do grupo consistindo em vapor, água
20 destilada e misturas dos mesmos, na corrente de fundo obtida a partir da terceira coluna de destilação; e o reciclo de pelo menos parte da corrente de fundo obtida a partir da terceira coluna de destilação para a porção de fundo da terceira coluna de destilação.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
25 pelo fato de que a água, na forma selecionada do grupo consistindo em vapor, água destilada e misturas dos mesmos, é introduzida na corrente de fundo na faixa de 500 a 1000 ppm.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de compreender o reciclo da corrente de fundo para a

terceira coluna de destilação através de um refeedor.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a água, na forma selecionada do grupo consistindo em vapor, água destilada e misturas dos mesmos, é adicionada à corrente de fundo antes da entrada do refeedor.

5. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a água, na forma selecionada do grupo consistindo em vapor, água destilada e misturas dos mesmos, é adicionada diretamente no refeedor.

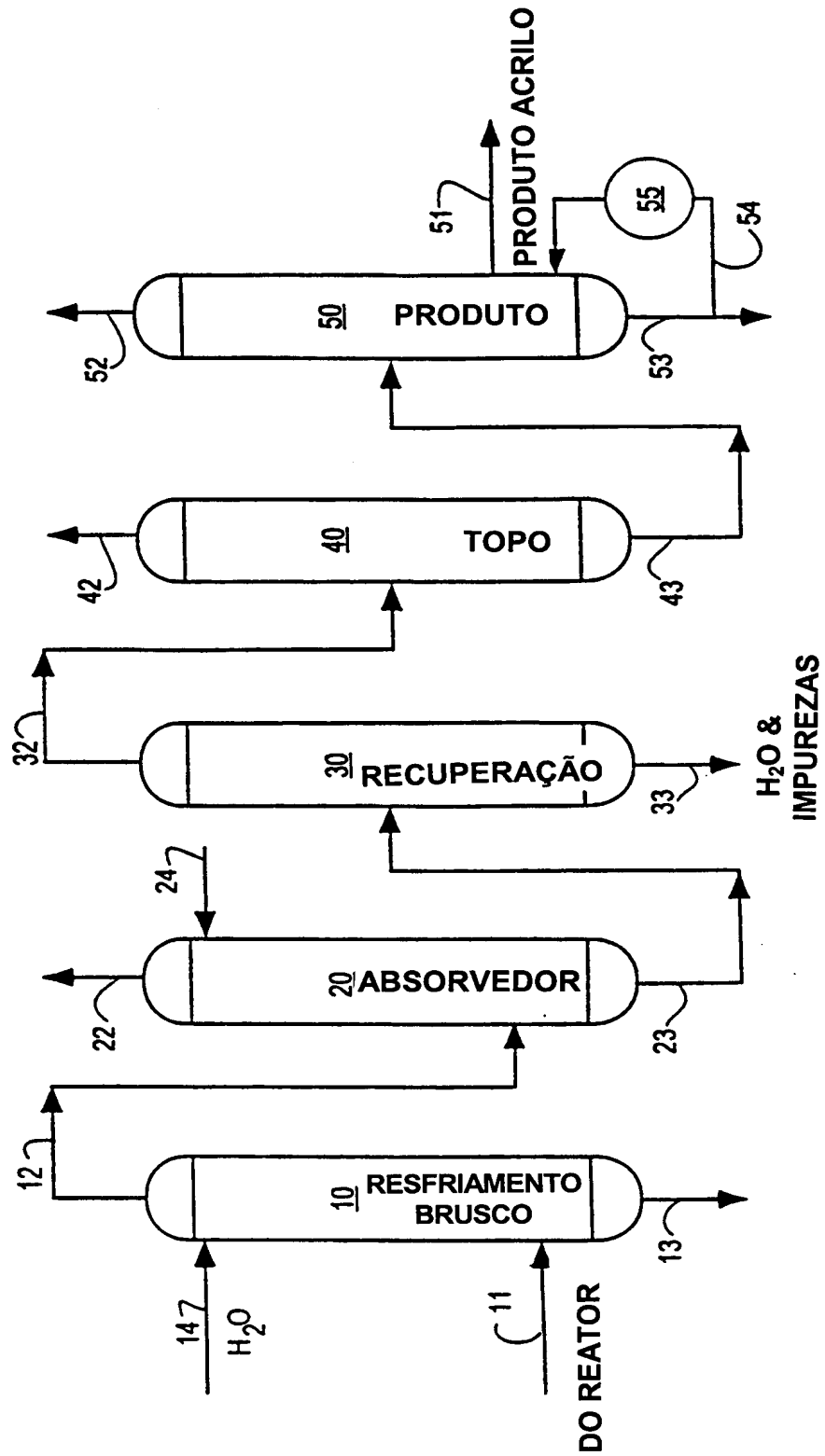
10 6. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a água, na forma selecionada do grupo consistindo em vapor, água destilada e misturas dos mesmos, é adicionada na corrente de fundo depois que a corrente de fundo da coluna deixa o refeedor.

15 7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o efluente gasoso do reator é obtido da amoxidação de um hidrocarboneto selecionado do grupo consistindo em propano e propileno, amônia e oxigênio para produzir acrilonitrila.

20 8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o efluente gasoso do reator é obtido pela reação de um hidrocarboneto, selecionado do grupo consistindo em propano e propileno, amônia e ar, em um reator de leito fluidizado, quando em contato com um catalisador de leito fluidizado.

25 9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o efluente gasoso do reator é obtido da amoxidação de isobutileno, amônia e oxigênio para produzir metacrilonitrila.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o efluente gasoso do reator é obtido pela reação de isobutileno, amônia e ar, em um reator de leito fluidizado, quando em contato com um catalisador de leito fluidizado.



RESUMO

"PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE UMA MONONITRILA INSATURADA SELECIONADA DO GRUPO CONSISTINDO EM ACRILONITRILA E METACRILONITRILA"

5 O processo de fabricação de uma mononitrila insaturada selecionada do grupo consistindo em acrilonitrila e metacrilonitrila compreendendo o transporte de um efluente de reator contendo a mononitrila insaturada para uma primeira coluna onde o efluente do reator é resfriado com pelo menos uma corrente aquosa, o transporte do efluente resfriado
10 contendo a mononitrila insaturada para uma segunda coluna onde o efluente resfriado é colocado em contato com pelo menos uma segunda corrente aquosa para absorver a mononitrila insaturada em pelo menos uma segunda corrente aquosa, o transporte da segunda corrente aquosa contendo a mononitrila insaturada da segunda coluna para uma primeira coluna de
15 destilação para a separação da mononitrila bruta insaturada da segunda corrente aquosa, e o transporte da mononitrila bruta insaturada separada para uma segunda coluna de destilação para remover pelo menos algumas impurezas da mononitrila bruta, e o transporte da mononitrila insaturada bruta parcialmente purificada para uma terceira coluna de destilação (coluna
20 de produto) para purificar ainda mais a mononitrila insaturada bruta, a recuperação da mononitrila insaturada purificada como uma corrente lateral da coluna de produto, a introdução de cerca de 100 a cerca de 2000 ppm de água consistindo em vapor e água destilada na corrente de fundo obtida da coluna de produto e o reciclo de pelo menos parte da corrente de fundo do
25 produto obtido da coluna de produto para a porção de fundo da coluna de produto. Em outro aspecto da invenção presente, o vapor e a água destilada são adicionados diretamente na coluna de produto.