



NORGE
[NO]

[B] (11) **UTLEGNINGSSKRIFT** Nr. **138023**

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(51) Int. Cl.² C 07 C 121/32

(21) Patentsøknad nr. 4138/72

(22) Inngitt 15.11.72

(23) Løpedag 15.11.72

(41) Alment tilgjengelig fra 21.05.73
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 06.03.78
(30) Prioritet begjært 17.11.71, Italia, nr. 31195 A/71

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for rensing av akrylnitril.

(71)(73) Søker/Patenthaver
SNAM PROGETTI S.P.A.,
Corso Venezia 16,
I-Milano,
Italia.

(72) Oppfinner
CARLO RESCALLI, San Donato Milanese,
PIERLUIGI REBORA, San Donato Milanese,
ALESSANDRO GINNASI, San Donato Milanese,
Italia.

(74) Fullmektig
Siv.ing. Audun Kristensen,
J.K. Thorsens Patentbureau, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner
Britisk patent nr. 972181, 981662, 998639, 1012013
BRD off. skrift nr. 2117978
østerriksk patent nr. 327164

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for rensing av akrylnitril fra blandinger som inneholder blåsyre, forbindelser av karbonyltypen, acetonitril og vann.

Fremgangsmåte for rensing av akrylnitril fra blandinger med acetonitril, blåsyre, karbonylforbindelser, benzen, propionitril, allyl-alkohol, polymeriseringsprodukter, inhibitorer og høytkokende organiske forbindelser som eventuelt kan være tilstede, og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er følgende trinn:

- a) blandingen inneholdende akrylnitril og de nevnte biprodukter underkastes en ekstraktiv destillasjon i en kolonne med vann som holdes på pH i området fra 5,5 til 7,5 for som toppprodukt å oppnå akrylnitril og litt blåsyre og som bunnprodukt å oppnå 30 - 90 vektprosent, fortrinnsvis 60 - 80 vektprosent av det tilførte HCN, og vann, samtlige karbonylforbindelser, alt acetonitril og de andre løselige høytkokende organiske forbindelser som eventuelt kan være tilstede.
- b) strømmen fra bunnen av den ekstraktive destillasjonskolonne underkastes en rektifisering for fra toppen å fraskille de oppløselige høytkokende organiske forbindelser, acetonitril, praktisk talt all HCN og en del av de tilstedeværende karbonylforbindelser og fra bunnen vann som anvendes på nytt i kretsløpet.

- c) den rå akrylnitrilstrøm som er oppnådd fra toppen av den ekstraktive destillasjonskolonne under a) underkastes stripping for fra toppen å oppnå vann og blåsyre og fra bunnen omtrent rent akrylnitril som utsettes for en siste rektifisering for å fjerne små mengder av polymeriseringsprodukter, inhibitorer, benzen, propionitril, allyl-alkohol og eventuelt tilstedeværende andre organiske forbindelser.

I de senere år har det vært en stadig økende interesse for akrylnitril på grunn av den stadig stigende anvendelse for fremstilling av syntetiske fibre. På grunn av behovet for å fremstille akrylnitril i stadig økende mengder og under stadig mer økonomiske betingelser er det utviklet andre prosesser enn omsetningen mellom acetylen og blåsyre og blant de viktigste er i dag den prosess som er basert på ammoksydasjons-reaksjon av propylen.

Rå akrylnitril (AKN) oppnådd ved hjelp av de nevnte prosesser inneholder særlig blåsyre (HCN, acetonitril (ACEN) og karbonyltypeforbindelser (RCO) som acetaldehyd, aceton, akrolein, propionaldehyd ved siden av propionitril, benzen og allyl-alkohol.

Innholdet av de nevnte forbindelser i sluttproduktet må nedsettes til meget små mengder (f.eks. mindre enn 5 ppm både for blåsyre og akrolein og mindre enn 100 ppm for karbonylforbindelser sett under ett), og følgelig må den renseprosess som anvendes for å fjerne disse substanser være spesielt effektiv.

For tiden anvendes for alle akrylnitril-rensprosesser to distinkte trinn:

- oppsamling av det akrylnitril som er frembragt ved ammoksydasjonsreaksjonen ved absorbering i vann.
- rensing av akrylnitril oppnådd i det ovennevnte trinn.

Det første trinn består hovedsakelig av to faser:

i den første fase foretas fjernelse av ammoniakk (ved varmskrubbing av reaksjonsgassene med vann som på vanlig måte er syret med svovelsyre, mens i den annen fase alle inerte gasser fjernes (ved koldskrubbing med vann).

Det således oppnådde akrylnitril i vandig løsning sendes til rensing (i den fortsatte beskrivelse vil det bare bli referert til dette trinn) for å fjerne alle biproduktene fra reaksjonen og som er oppløst i det nevnte annet trinn, idet disse biprodukter som tidligere nevnt hovedsakelig består av blåsyre, acetonitril, karbonylforbindelser, propionitril, benzen, allylalkohol og foreligger i mer eller mindre vesentlige mengder i avhengighet av de katalysatorer som har vært anvendt og arbeidsbetingelsene for ammoksydasjonsreaksjonen.

Rensingen gjennomføres i dag ved hjelp av forskjellige prosesser. En av disse prosesser består i å strippe den vandige akrylnitril-løsning for å skille ut mest mulig vann, føre strømmen inneholdende organiske forbindelser til en rektifikasjonskolonne hvor HCN fjernes fra toppen, den fraksjon som oppnås fra bunnen i HCN-fjernelsestrinnet destilleres med ekstraktiv destillasjon med vann hvor det fra bunnen oppnås acetonitril og fra toppen den akrylnitrilholdige fraksjon, den sistnevnte strøm destilleres slik at man fra toppen oppnår den lavtkokende fraksjon som utgjøres av vann og karbonylforbindelser og fra bunnen den akrylnitrilholdige strøm, og den siste strøm rektifiseres hvorved man fra bunnen fraskiller høyt kokende produkter (cyanohydriner, polymerer og inhibitorer) og fra toppen akrylnitril.

En annen prosess skiller seg fra den foregående prosess ved at HCN-separeringen gjennomføres etter den ekstraktive destillasjon for fraskilling av ACEN, og fra toppen av den ekstraktive destillasjonskolonne oppnås en blanding av AKN og HCN fri for ACEN, og i en påfølgende rektifisering fjernes HCN fra toppen.

En annen av de kjente prosesser omfatter de følgende trinn:

dannelse av cyanohydriner, fjernelse av HCN ved rektifisering av den vandige akrylnitrilløsning, fjernelse av de høytkokende rester som utgjøres av de tidligere dannede cyanohydriner, polymerer og inhibitorer, ekstraktiv destillasjon med vann for fraskillelse av acetonitril, destillasjon for å fjerne karbonylforbindelser og vann og endelig rensing for å oppnå akrylnitril med kvalitet egnet for polymerisering.

Det gjøres oppmerksom på at ved den tidligere kjente teknikk gjennomføres skillingen av acetonitril og HCN fra akrylnitril i to separate kolonner med dermed følgende økte utgifter til fabrikanlegg og driften av dette.

Det er nå overraskende funnet at skillingen av acetonitril og HCN fra akrylnitril kan gjennomføres i en enkelt kolonne hvor man samtidig oppnår akrylnitril med renhet i henhold til de strenge forskrifter.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører således en fremgangsmåte for rensing av akrylnitril fra blandinger inneholdende blåsyre, acetonitril, karbonylprodukter, cyanohydriner, nitriler med et høyere antall karbonatomer enn akrylnitril, benzen, allylalkohol, propionitril og andre forbindelser som er tilstede i den vandige akrylnitrilstrøm som forlater skrubbekolonnen, idet prosessen anvender et vesentlig lavere antall kolonner og mindre strenge arbeidsbetingelser enn i tidligere kjente prosesser.

Fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse, tillater ved siden av rensing med mindre utgifter, også er mer elastisk og lettvent drift av kolonne, sikrer fremstilling av akrylnitril med frihet for blåsyre og karbonylforbindelser som sterkere grad tilsvarer de forskriftsmessige krav.

Renseprosessen i henhold til foreliggende oppfinnelse omfatter således følgende trinn:

- a) HCN skilles fra AKN. Fraskillelsen gjennomføres spesielt med den vandige strøm som forlater akrylnitril-absorpsjonskolonnen og gjennomføres på en slik måte at det fra bunnen tømmes ut 30 - 90%, foretrukket 60 - 80 vektprosent, av det tilførte HCN mens det helt kan sees bort fra AKN-tapene.

Under denne operasjon skilles det ACEN som er tilstede i strømmen som forlater absorpsjonskolonnen fra akrylnitril og tømmes da ut fra bunnen sammen med HCN.

- b) I den nevnte ekstraktive destillasjonskolonne fraskilles fra AKN samtlige karbonylforbindelser som er tilstede tilførslen til kolonnen. Ved spesielt å arbeide med vann med pH i området fra 5,5 til 7,5 ved betingelsene for trinn a) egnet for fraskilling av HCN, tømmes karbonylproduktene ut fra bunnen i form av cyanohydriner mens rå akrylnitril som tømmes ut fra kolonnetoppen vil ha renhet innenfor forskriftenes bestemmelser med hensyn til de tidligere nevnte forbindelser.

Dette er mulig ved en egnet pH-kontroll av det vann som sirkulerer i rensesløyfen som utgjøres av absorpsjonskolonnen, den ekstraktive destillasjonskolonne og kolonnen for gjenvinning av vannet. pH-verdien i det sirkulerte vann må alltid være høyere enn 5,5, mens på den annen side bruk av vann med pH høyere enn 7,5 bør unngås på grunn av muligheten for polymerisering av både AKN og HCN og sekundære reaksjoner av annen type som i alle fall er skadelig for driften av kolonnen.

Tilsetning av en egnet forbindelse for å opprettholde pH i det ønskede område kan gjennomføres på hvilket som helst punkt i kretsløpet, og som tilsetningsmidler kan anvendes alkali- eller jordalkali-metallsalter som f.eks. natrium- eller kalsium-karbonat, fosfat, acetat eller syrer som eddiksyre eller fosforsyre.

138023

6

- c) Det metningsvann som inneholdes i det rå AKN som kommer fra den ekstraktive destillasjonskolonne fraskilles ved stripping under vakuum. De damper som forlater kolonnetoppen tilføres til en deflegmator og den væskestrøm som forlater denne og som hovedsakelig utgjøres av hetero-azeotropen akrylnitrilvann, skilles i to faser for å utvinne akrylnitril (som tilbakeføres), mens den gass-strøm som forlater deflegmatoren og som inneholder all blåsyre som forefinnes i det rå akrylnitril som forlater den ekstraktive destillasjonskolonne, kondenseres og isoleres så til den sistnevnte kolonne for å tillate gjenvinning og fjernelse av henholdsvis AKN og HCN.

Den strøm som forlater bunnen og som hovedsakelig utgjøres av akrylnitril, føres til et siste rensetrinn for å fjerne mulige små mengder av dannede polymeriseringsprodukter, anvendte inhibitorer ved siden av benzen, propionitril, allyl-alkohol og høyt kokende løselige organiske forbindelser som mulig forefinnes.

Fordelene ved denne kretsløpsprosess i sammenligning med tidligere kjente og beskrevne renseprosesser fremgår klart av følgende:

- a) Separeringen av HCN ved hjelp av ekstraktiv destillasjon tillater først og fremst eliminering av HCN-rektifiseringskolonnen som anvendes i de tidligere kjente prosesser. Videre gir den bedre garanti for oppnåelse av AKN i samsvar med forskriftene med hensyn til innhold av ACEN. I virkeligheten må topp-produktet fra den ekstraktive destillasjonskolonne før det blir forurenset med acetonitril foregå av en nesten fullstendig tømming av HCN-innholdet i den nedre del av den samme kolonne, idet dette innhold er meget høyt og høyere enn det samlede innhold av alle de andre tilstedeværende organiske forbindelser.

b) Den nevnte separering av karbonylforbindelser i den ekstraktive destillasjonskolonne og følgelig oppnåelsen av AKN fra toppen av den samme kolonne med renhet innenfor de angitte forskrifter med hensyn til de nevnte forbindelser, frembyr opplagte økonomiske fordeler siden der både oppnås en vesentlig forenkling av et rensetrinn (separeringen av blåsyre og vann fra akrylnitril er mye lettere gjennomførbar enn separeringen av karbonylforbindelser og vann fra det samme akrylnitril) og eliminering av mulighetene for dannelse av cyanohydriner i de trinn som følger den ekstraktive destillasjon, samt oppnåelse av en derav følgende garanti for å oppnå et sluttprodukt med de forskriftsmessige små innhold av karbonylforbindelser og blåsyre.

Renseprosessen i henhold til foreliggende oppfinnelse skal nå beskrives ved hjelp av den vedføyde figur.

Den vandige løsning (1) hvorfra akrylnitril skal fjernes tilføres gjennom ledningen 2 til den ekstraktive destillasjonskolonne 6 sammen med resirkulasjonsstrømmene 10 og 18. Fra toppen av kolonnen kommer det ut en strøm som er fullstendig fri for acetonitril, karbonylforbindelser og som inneholder omtrent 30% av tilført HCN, idet denne strøm etter kondensering sendes gjennom ledningen 7 til skilletanken 4. Den organiske fase føres gjennom ledningen 9 til de etterfølgende rensetrinn mens den vandige fase gjennom ledningen 10 tilbakeføres til den ekstraktive destillasjonskolonne.

Fra bunnen av kolonnen tas det ut en vandig løsning inneholdende alt acetonitril, karbonylforbindelser, omtrent 70% tilført HCN og samtlige resterende høyerekokende forbindelser som er dannet under reaksjonen.

Denne strøm sendes gjennom ledningen 11 til rektifikasjonskolonnen 12 hvorfra ACEN, oppløselige høyt kokende organiske forbindelser, praktisk talt all blåsyre og en del av de tilførte karbonylforbindelser tömmes ut fra toppen gjennom ledningen 13, mens hele vannmengden som er nødvendig for å absorbere AKN fra reaksjons-gassene (ledningen 14) og som ekstraherende løsningsmiddel (ledningen 3) tas ut fra bunnen.

Bunnstrømmen inneholder en liten mengde av tilført blåsyre og nesten alle karbonylforbindelser i form av cyanohydriner. De fjernes ved kontinuerlig uttømmning gjennom 15 (det vann som elimineres på denne måte resirkuleres gjennom ledningen 5). Tilsetningsforbindelsen for å opprettholde pH på den ønskede verdi i vannkretsløpet innføres gjennom ledningen 16.

Det rå akrylnitril som tömmes ut fra den ekstraktive destillasjonskolonne føres til strippekolonnen 17. En strøm 18 og en strøm 8 tas ut fra kolonnetoppen idet disse strømmen inneholder all HCN og alt det vann som var inneholdt i den organiske fase fremstilt ved separering av strømmen 7. Vannfri og HCN-fri akrylnitril tömmes ut gjennom ledningen 19 fra kolonnebunnen, idet dette akrylnitril sendes til det siste rensetrinn (ikke vist i figuren) for eliminering av mulige små mengder av dannede polymeriseringsprodukter, anvendte inhibitorer, benzen, propionitril, allyl-alkohol og høyt kokende organiske forbindelser som eventuelt er tilstede.

Strømmen 18 resirkuleres til den ekstraktive destillasjonskolonne for gjenvinning av AKN og utskilling av inneholdt HCN, mens strømmen 8 føres til skillettanken 4 for gjenvinning av AKN og utskilling av vann.

Det følgende utførelseseksempel er gitt for å lette forståelsen av oppfinnelsen.

EKSEMPEL.

I henhold til anlegget vist i fig. 1 ble 39,8 kg/t av en vandig løsning inneholdende

2010 g AKN	(5,05 vektprosent)
227 g ACEN	(0,57 vektprosent)
239 g HCN	(0,60 vektprosent)
24 g RCÖ	(0,06 vektprosent)

innført i den ekstraktive destillasjonskolonne 6 gjennom ledningen 1, og gjennom ledningen 3 ble 46000 g løsningsmiddel (vann) også tilført.

Ved å arbeide ved følgende betingelser:

overtrykk = 1,0 atmosfære

antall plater = 80

Løsningsmiddel-konsentrasjon på topp-platen, omtrent 99 molprosent.

Bunn-temperatur = 104°C

ble det fra toppen oppnådd en akrylnitrilstrøm som etter fase-separering i separatoren 4 ble ført til strippekolonnen 17.

Det oppnådde rå akrylnitril var innenfor forskriftene med hensyn til innhold av ACEN ($\leq 0,005$ vektprosent), karbonylforbindelser ($\leq 0,0005$ vektprosent akrolein, $\leq 0,005$ vektprosent aceton og $\leq 0,002$ vektprosent acetaldehyd) og inneholdt bare 30% av det HCN som var innført gjennom ledningen 2.

Den vandige strøm som ble tømt ut fra bunnen og som inneholdt samtlige karbonylforbindelser, ACEN og 70% av den tilførte blåsyre ble sendt til rektifikasjonskolonnen 12 som arbeidet under følgende betingelser:

138023

10

Overtrykk = 1,0 atmosfære.
L/D = 10
Antall plater = 50
Topp-temperatur = 65°C.
Bunn-temperatur = 105°C.

100 g/t av en løsning av CH₃COOH med 1% konsentrasjon ble tilført som polymeriseringsinhibitor til toppen av kolonnen 12 gjennom ledningen 20.

Fra bunnen ble det ført ut

AKN = 10,5 g/t
ACEN = 227,0 g/t
HCN = 230,0 g/t
RCO = 5,0 g/t
Vann = 383,0 g/t

3300 g/t ble ført ut fra bunnen gjennom ledningen 15 mens det gjennom ledningene 3 og 14 ble resirkulert 46,0 henhv. 37,2 kg/vann time til kolonnen 6 henhv. absorpsjonskolonnen.

3,0 kg/t og 100 g/t av henholdsvis deionisert vann og en vandig 1,5 vektprosent Na₂CO₃-løsning ble tilført henholdsvis gjennom ledningene 5 og 16, hvorved pH i vannkretsløpet ble holdt på 6,5.

Det rå akrylnitril som ble tømt ut fra faseseparatoren 4 ble ført til den øvre del av kolonnen 17 som arbeidet ved følgende betingelser:

Overtrykk = 0,53 atmosfærer.
Antall plater = 30
Deflegmator-temperatur = 40°C.

Væskefasen som ble tømt ut fra deflegmatoren ble resirkulert gjennom ledningen 8 til faseseparatoren 4 for å muliggjøre AKN-gjenvinning og vannutskilling, mens den gassfase som forlot deflegmatoren ble kondensert og deretter resirkulert gjennom ledningen 18 til kolonnen 6.

Den strøm som kom ut fra bunnen av stripperen 17 ble ført til et siste rensetrinn og besto ved siden av meget små mengder av inhibitorer, polymeriseringsprodukter, propionitril, allyl-alkohol og benzen av

AKN = 1995,5 g/t

Vann = 0,2 g/t

HCN \leq 1,0 ppm (vekt)

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for rensing av akrylnitril fra blandinger med acetonitril, blåsyre, karbonylforbindelser, benzen, propionitril, allyl-alkohol, polymeriseringsprodukter, inhibitorer og høyt kokende organiske forbindelser som eventuelt kan være tilstede,

k a r a k t e r i s e r t v e d følgende trinn:

- a) blandingen inneholdende akrylnitril og de nevnte biprodukter underkastes en ekstraktiv destillasjon i en kolonne med vann som holdes på pH i området fra 5,5 til 7,5 for som toppprodukt å oppnå akrylnitril og litt blåsyre og som bunnprodukt å oppnå 30 - 90 vektprosent, fortrinnsvis 60 - 80 vektprosent av det tilførte HCN, og vann, samtlige karbonylforbindelser, alt acetonitril og de andre løselige høyt kokende organiske forbindelser som eventuelt kan være tilstede,
- b) strømmen fra bunnen av den ekstraktive destillasjonskolonne underkastes en rektifisering for fra toppen å fraskille de oppløselige høyt kokende organiske forbindelser, acetonitril, praktisk talt all HCN og en del av de tilstedeværende karbonylforbindelser og fra bunnen vann som anvendes på nytt i kretsløpet,

138023

12

- c) den rå akrylnitrilstrøm som er oppnådd fra toppen av den ekstraktive destillasjonskolonne under a), underkastes stripping for fra toppen å oppnå vann og blåsyre og fra bunnen omtrent rent akrylnitril som utsettes for en siste rektifisering for å fjerne små mengder av polymeriseringsprodukter, inhibitorer, benzen, propionitril, allyl-alkohol og eventuelt tilstedeværende andre organiske forbindelser.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,

karakterisert ved at pH i vannet for den ekstraktive destillasjon reguleres ved tilsetning av alkali- eller jordalkali-metallsalter, spesielt natrium- eller kalsium-karbonat, fosfat, acetat og/eller ved tilsetning av syrer, spesielt eddiksyre eller fosforsyre.

138023

FIG. 1

