

1 Invenția se referă la un procedeu de producere a acetonitrilului de grad HPLC, prin
purificarea acetonitrilului brut.

3 Se cunoaște că la producerea acrilonitrilului prin amonoxidarea catalitică a
propilenei cu amoniac și oxigen rezultă ca produs secundar acetonitril brut. Prin termenul de
5 "acetonitril brut", se înțelege acetonitril lichid conținând acid cianhidric, apă și alte impurități.
Alte impurități pot include acrilonitril, acetaldehidă, acetonă, metanol, acroleină, oxazol, cis-
7 și *trans*-crotononitril, metacrilonitril și alcool alilic. Proporțiile relative ale componentelor
acetonitrilului brut pot varia într-un domeniu larg, în funcție de diferite condiții. Nivelul de
9 concentrații al impurităților organice în acetonitrilul brut este în mod obișnuit mai mic de 15%,
nici unul dintre componentii organici negăsindu-se într-o concentrație mai mare de 2 până
11 la 4%. În mod obișnuit, acetonitrilul brut obținut într-o instalație de acrilonitril conține între 25
și 85% acetonitril. În general, acetonitrilul brut este compus, luând ca bază procente în
13 greutate, din 52% acetonitril, 43,6% apă, 2,5% acid cianhidric, 0,5% acrilonitril și 1,3% alte
impurități organice, cum sunt cele menționate mai sus. Inițial, la producerea acrilonitrilului,
15 acetonitrilul brut era îndepărtat prin incinerare. Totuși, în ultimii ani, acest produs a fost
recuperat și purificat, și vândut, pentru a adăuga valoare procesului de producere a
17 acrilonitrilului.

Există două tehnologii de bază pentru purificare în "prima treaptă" a acetonitrilului
19 brut, rezultat ca produs secundar la fabricarea acrilonitrilului. Aceste procedee produc în mod
obișnuit acetonitril de o puritate suficientă, pentru a fi utilizat drept solvent brut. Prima
21 tehnologie și cea mai obișnuit utilizată este un procedeu discontinuu. În acest procedeu,
acetonitrilul brut este distilat pentru a îndepărta cea mai mare parte din acidul cianhidric, sub
23 forma unui distilat cu punct de fierbere coborât. Produsul rămas este lăsat să reacționeze
fie cu un amestec de bază tare, în mod obișnuit o soluție apoasă de hidroxid de sodiu și
25 formaldehidă și apă, fie cu o bază tare și sulfat feros, pentru a îndepărta practic întreaga
cantitate de acid cianhidric, vezi brevetele **US 4328075** și **3201451**. Produsul liber de acid
27 cianhidric este apoi distilat, pentru a produce un azeotrop acetonitril/apă, conținând aproxi-
mativ 25% apă. Azeotropul este apoi tratat sub forma unui șlam, cu clorură de calciu
29 anhidră, pentru a îndepărta cea mai mare parte din apa conținută în azeotrop și a produce
un amestec de acetonitril/apă, conținând aproximativ 3 până la 5% apă. Amestecul este apoi
31 distilat, pentru a produce acetonitril finit având o puritate acceptabilă pentru multe dintre
utilizări. În mod obișnuit, acest produs conține mai multe părți per milion, ppm, în greutate
33 de acrilonitril sau alte impurități care sunt puternic absorbite în spectrul de ultraviolete.

Cea de a doua metodă de producere a acetonitrilului purificat în "prima treaptă" este
35 un procedeu de recuperare continuu, care implică (1) o primă distilare a acetonitrilului brut,
într-o zonă de distilare la o presiune de 1 at sau mai ridicată, pentru a îndepărta cea mai
37 mare cantitate din acidul cianhidric, (2) trecerea azeotropului printr-un aparat de digestie în
care acidul cianhidric rămas este îndepărtat prin tratare cu o soluție apoasă dintr-o bază și
39 cu formaldehidă, (3) efectuarea unei a doua distilări la o presiune mai mică de 1 at, pentru
a separa materialul într-un produs de bază conținând apă și un al doilea azeotrop
41 acetonitril/apă cu o concentrație de acetonitril mai ridicată, și (4) o a treia distilare la o
presiune superioară presiunii din prima distilare, pentru a produce acetonitril purificat drept
43 produs lateral al coloanei. Acest procedeu este descris în brevetul **US 4362603** atribuit
autorului prezentei invenții și încorporat aici drept referință. Acetonitrilul purificat prin această
45 metodă poate conține până la mai multe părți per milion în greutate acrilonitril, acetamidă,
oxazol sau alte impurități ce absorb radiații ultraviolete.

47 Cu toate că aceste două procedee de bază, de producere a acetonitrilului de grad
solvent, sunt unanim acceptate, folosirea lor în producerea acetonitrilului pentru utilizări
49 cromatografice nu este acceptabilă, întrucât acetonitrilul conține o cantitate relativ mare de

impurități ce absorb radiații ultraviolete. Există o piață distinctă pentru acetonitrilul de înaltă performanță, așa numitul acetonitril grad HPLC - grad de cromatografie de lichid de înaltă performanță, practic liber de impurități, care absorb radiații ultraviolete, tăiere cu ultraviolete pentru impurități mai mici de 190 nm.	1
Specificațiile pentru acetonitrilul cu grad pentru cromatografie de lichid de înaltă performanță consideră materialul produs de prima treaptă de purificare ca fiind inacceptabil, necesitând prin urmare o prelucrare suplimentară de către producătorii de acetonitril de grad HPLC. Metodele industriale tradiționale, pentru purificarea acetonitrilului în vederea realizării acestui grad înalt de puritate, utilizează procedee costisitoare în mai multe trepte, implicând, de exemplu, o oxidare cu permanganat, o tratare acidă, o uscare cu pentoxid de fosfor și două distilări.	3 5 7 9 11
Procedee mai recente, descrise în brevetele US 5292919 și 5426208 , descriu tratarea acetonitrilului cu ozon, urmată de trecerea acetonitrilului printr-o serie de straturi adsorbante, de cărbune activ sau cărbune grafitizat, alumină activată, și/sau site moleculare.	13
Numeroase alte brevete și articole din literatură descriu purificarea acetonitrilului cu rășini schimbătoare de ioni acide, pentru îndepărtarea impurităților din acetonitril. Brevetul GB 1223915 descrie utilizarea unei serii de rășini schimbătoare de cationi puternic acide, pentru reducerea concentrației bazelor, amoniac și 3, 3' - iminodipropionitril, în acetonitrilul apos de la 500 ppm fiecare, până la 10 ppm și respectiv < 50 ppm. Acest nivel de puritate încă nu este acceptabil pentru acetonitrilul de grad cromatografic de lichid de înaltă performanță (HPLC).	15 17 19 21
Procedee din prezenta invenție se referă la un procedeu îmbunătățit, pentru îndepărtarea ușoară, practic a tuturor impurităților de acetonitril, prezente în acetonitrilul brut, în special, acetonitrilul brut ce rezultă ca produs secundar la fabricarea acrilonitrilului. Suplimentar, procedeul din prezenta invenție conduce la producerea unui flux intermediar de acetonitril brut, care simplifică procesul pentru producerea acetonitrilului de grad pentru cromatografie de lichid de înaltă performanță (HPLC), ceea ce conduce la reduceri financiare substanțiale.	23 25 27
Procedee de producere a acetonitrilului de grad HPLC, conform invenției, cuprinde următoarele faze:	29
- (1) alimentarea cu acetonitril brut conținând acrilonitril drept impuritate și apă în partea superioară a unei prime coloane de distilare prevăzută cu o buclă de reflux de vârf, la o presiune de cel puțin 1 at și distilarea acetonitrilului brut în prezență de apă, într-un timp suficient pentru a permite ca în mod substanțial toate impuritățile de acrilonitril să fie absorbite de apă și îndepărtate odată cu impuritățile de acid cianhidric prezente în acetonitrilul brut într-un flux de vârf care păărăsește prima coloană de distilare, producând un prim azeotrop acetonitril/apă în mod substanțial liber de impurități de acrilonitril și un prim produs de blaz conținând apă,	31 33 35 37
- (2) distilarea primului azeotrop într-o a doua coloană de distilare prevăzută cu o a doua buclă de reflux de vârf, la o presiune mai mică de 1 at, pentru a separa primul azeotrop într-un al doilea produs de blaz conținând apă și un al doilea azeotrop acetonitril/apă având o concentrație mai mare de acetonitril decât primul azeotrop,	39 41
- (3) distilarea celui de al doilea azeotrop acetonitril/apă într-o a treia coloană de distilare prevăzută cu o a treia buclă de reflux de vârf, la o presiune mai mare decât presiunea de 1 at, pentru a rezulta un al treilea azeotrop acetonitril/apă, conținând în mod substanțial întreaga cantitate de apă din cel de-al doilea azeotrop, un al treilea produs de blaz cuprinzând acetonitril și produse organice grele, și, un reflux lateral cuprinzând acetonitril de înaltă puritate, și	43 45 47

(4) trecerea acetonitrilului de înaltă puritate obținut ca flux lateral printr-un strat de rășină acidă schimbătoare de ioni, în vederea unei purificări suplimentare a acetonitrilului de înaltă puritate, producând acetonitril cu grad pentru cromatografie lichidă de înaltă performanță, HPLC, în care rațiile de reflux în fazele 1, 2 și 3 sunt menținute mai ridicate de 2,7 : 1, mai ridicate de 2,2 : 1 și, respectiv mai ridicate de 3,0 : 1.

Avantajele aplicării procedurii din prezenta invenție constau în aceea că se realizează un procedeu îmbunătățit pentru îndepărtarea ușoară practic a tuturor impurităților de acrilonitril prezente în acetonitrilul brut, în special, acetonitrilul brut ce rezultă ca produs secundar la fabricarea acrilonitrilului. Suplimentar, procedeul din prezenta invenție conduce la producerea unui flux intermediar de acetonitril brut, care simplifică procesul pentru producerea acetonitrilului cu grad pentru cromatografie de lichid de înaltă performanță (HPLC), ceea ce conduce la reduceri financiare substanțiale. Se asigură o eficiență de recuperare și un procedeu de recirculare a produsului îmbunătățite, pentru producerea acetonitrilului cu grad de solvent.

În continuare, se face o scurtă descriere a invenției de față.

Un obiectiv primar al prezentei invenții este de a asigura un procedeu îmbunătățit, pentru îndepărtarea substanțială a impurităților de acrilonitril prezente în acetonitrilul brut.

Un obiectiv suplimentar al prezentei invenții este de a asigura un procedeu îmbunătățit, pentru îndepărtarea substanțială a impurităților de acrilonitril prezente în acetonitrilul brut, sub formă de coprodus, în timpul fabricării acrilonitrilului.

Încă un obiectiv suplimentar al prezentei invenții este de a asigura un procedeu îmbunătățit, pentru producerea acetonitrilului de grad pentru cromatografie de lichid de înaltă performanță (HPLC).

Un alt obiectiv al prezentei invenții este de a asigura o eficiență de recuperare și un procedeu de recirculare a produsului îmbunătățite, pentru producerea acetonitrilului cu grad de solvent.

Obiective adiționale, avantaje și trăsături noi ale invenției sunt menționate parțial în descrierea care urmează, și parțial devin evidente celor specializați în domeniu, după examinarea a ceea ce urmează sau pot fi însușite prin practicarea invenției. Obiectivele și avantajele invenției pot fi realizate și obținute prin mijloace de instrumentare și combinații, în mod deosebit punctate în revendicările anexate.

Pentru a realiza obiectivele de mai sus, în conformitate cu scopul prezentei invenții, așa cum este ea realizată și descrisă aici, metoda din prezenta invenție cuprinde alimentarea acetonitrilului brut conținând acrilonitril ca impurități și apă, în porțiunea superioară a unei coloane de distilare, distilarea acetonitrilului brut în prezență de apă, un timp suficient pentru a permite ca practic toate impuritățile de acrilonitril să fie transferate în fază vapori de către apă și, prin urmare, îndepărtate sub forma unui flux de vârf care părăsește coloana de distilare, și recuperare a acetonitrilului brut, în mod substanțial liber de impuritățile de acrilonitril, din partea inferioară a coloanei de distilare.

Într-un mod de realizare preferat al procedurii din prezenta invenție, apa este alimentată în coloana de distilare, deasupra punctului de intrare a acetonitrilului brut în coloana de distilare.

Într-un mod suplimentar de realizare preferat al procedurii din prezenta invenție, coloana de distilare este echipată cu talere și apa este alimentată în coloana de distilare într-un punct deasupra celui mai înalt taler prezent în coloană.

Într-un alt exemplu preferat de realizare a procedurii din prezenta invenție, coloana de distilare este echipată cu umplutură.

Încă într-un alt exemplu preferat de realizare a procedurii din prezenta invenție, temperatura de distilare la partea superioară a coloanei de fracțiuni ușoare este cuprinsă între 60 (140°F) până la 71°C (160°F), preferabil 62,2 (144°F) până la 68,3°C (155°F), în mod special fiind preferată temperatura de 64,4 (148°F) până la 66,6°C (152°F), la o presiune de aproximativ 1,22 at (18 psia).

Procedeul din prezenta invenție permite a se produce acetonitril recuperat din coloana de distilare a fracțiunilor ușoare, sub forma unui flux lateral care posedă niveluri de impurități de acrilonitril substanțial reduse, în comparație cu fluxul lateral de acetonitril recuperat anterior din coloana de distilare a fracțiunilor ușoare. De exemplu, în timpul practicării procedeului din prezenta invenție, nivelul de impurități de acrilonitril din fluxul lateral de acetonitril recuperat este redus de la aproximativ 240 la aproximativ 40 ppm, ceea ce reprezintă o reducere de aproximativ 600% din cantitatea de impurități de acrilonitril prezente în fluxul lateral brut al unei coloane tipice de fracțiuni ușoare. În punerea în practică a procedeului din prezenta invenție, produsul acetonitril cu grad de solvent, obținut din produsul fluxului lateral al coloanei, este redus de la un domeniu de aproximativ 1 până la 3 ppm, la o valoare sub limite de detecție de 100 ppb (părți per bilion).

S-a observat în continuare că practicarea procedeului din prezenta invenție conduce la substanțiale avantaje economice, atunci când este practicat în conjuncție cu procedura ulterioară de producere a acetonitrilului cu grad pentru cromatografie de lichid de înaltă performanță (HPLC). Întrucât punerea în practică a prezentei invenții conduce la producerea unui produs de acetonitril cu grad de solvent, care conține cantități nedetectabile de acrilonitril în comparație cu acetonitrilul cu grad de solvent tipic, obținut prin procedeele de distilare ale procesului din stadiul tehnicii, s-a găsit că practic este necesar a se adăuga în mod substanțial mai puțină sodă caustică (de exemplu cu 60 până la 70%) și aproape deloc formaldehidă în timpul tratamentului în aval al acetonitrilului cu grad de solvent, pentru a produce acetonitril cu grad pentru cromatografie de lichid de înaltă performanță (HPLC). De fapt, în comparație cu tratamentele cu sodă caustică cerute de procedeele anterioare pentru obținerea acetonitrilului de grad HPLC, scăderea consumului de substanță caustică este de aproape 80 până la 85%, conducând la o operație de digerare simplificată, la mai puține probleme de operare datorită polimerizării și la economii substanțiale de costuri în procesul de purificare global.

Detaliile procesului de producere preferat pentru fabricarea acetonitrilului cu grad pentru cromatografie de lichid de înaltă performanță (HPLC) au fost menționate în cererea de brevet **US seria 08/632382**, înregistrat la 4 octombrie 1996, atribuit autorului prezentei cereri de brevet și încorporat aici drept referință.

În conformitate cu un alt scop al prezentei invenții, așa cum este realizat și descris aici, procesul din prezenta invenție cuprinde (1) alimentarea acetonitrilului brut conținând acrilonitril drept impurități și apă, în partea superioară a primei coloane de distilare, la care s-a adăugat o primă buclă de reflux de vârf, la o primă presiune, de cel puțin o atmosferă și distilarea acetonitrilului brut în prezență de apă, timp suficient pentru a permite practic tuturor impurităților de acrilonitril să se vaporizeze în prezență de apă și să fie îndepărtate împreună cu impuritățile de acid cianhidric prezente în acetonitrilul brut, într-un flux de vârf al primei coloane de distilare care produce un prim azeotrop acetonitril/apă substanțial liber de impurități de acrilonitril și un prim produs de fund conținând apă, (2) distilarea primului azeotrop într-o a doua coloană de distilare prevăzută cu o a doua buclă de reflux de vârf, la o a doua presiune mai mică decât presiunea de o atmosferă, pentru a separa primul azeotrop într-un al doilea produs de fund și un al doilea azeotrop acetonitril/apă având o concentrație în acetonitril mai mare decât primul azeotrop, (3) distilarea celui de al doilea azeotrop acetonitril/apă într-o a treia coloană de distilare prevăzută cu o a treia buclă de reflux de vârf la o a treia presiune superioară presiunii de 1 at, pentru a produce un al treilea azeotrop acetonitril/apă conținând practic întreaga cantitate de apă din cel de al doilea azeotrop, un al treilea produs de fund cuprinzând acetonitril și produși organici grei și un flux lateral cuprinzând acetonitril de înaltă puritate, și (4) trecerea fluxului lateral de acetonitril de înaltă

1 puritate printr-o rășină acidă schimbătoare de ioni, pentru a purifica adițional numitul
acetonitril de înaltă puritate, producând acetonitril cu grad pentru cromatografie de lichid de
3 înaltă performanță (HPLC), în care rațiile de reflux în fazele 1, 2 și 3 sunt menținute la o
valoare mai mare de 2,7 la 1, mai mare de 2,2 la 1 și respectiv mai mare de 3,0 la 1.

5 Termenul "raport de reflux", așa cum este utilizat mai sus, este definit, după cum
urmează: pentru prima coloană (coloana de fracțiuni ușoare), raportul de reflux este definit
7 ca fiind debitul de reflux de vârf împărțit la debitul de alimentare din partea laterală a coloanei
la aparatul de digestie. Pentru cea de a doua distilare (coloană de uscare), raportul de reflux
9 este definit ca fiind raportul dintre debitul de reflux de vârf și debitul de produs de vârf care
părăsește coloana. Pentru cea de a treia coloană de distilare (coloana de produs), raportul
11 de reflux este definit ca fiind raportul dintre debitul de produs de vârf la debitul de acetonitril
produs ca flux lateral.

13 Într-un mod de realizare preferat al prezentei invenții, raportul de reflux al coloanei de
fracțiuni ușoare este preferabil mai mare de 4,4 la 1, raportul de reflux al coloanei de uscare
15 este preferabil mai mare de 4,5 la 1 și raportul de reflux al coloanei de produs este preferabil
mai mare de 8,0 la 1. Preferat, în mod deosebit, raportul de reflux pentru coloana de fracțiuni
17 ușoare este mai mare de 5,2 la 1, raportul de reflux al coloanei de uscare este mai mare de
5,0 la 1 și raportul de reflux al coloanei de produs este mai mare de 10,9 la 1.

19 Rășinile acide schimbătoare de ioni sunt utilizate în forma lor H^+ . Regenerarea
straturilor de rășină poate fi efectuată prin trecerea soluțiilor de acid sulfuric sau acid clorhidric
21 peste straturile de rășină, printr-o procedură convențională, cunoscută persoanelor
specializate în domeniu. După regenerare, stratul de rășină este spălat cu debite de acetonitril
23 care reprezintă de mai multe ori volumul stratului, pentru a usca stratul și a îndepărta
impuritățile.

25 Faza de tratare a rășinii poate fi efectuată în orice mod cunoscut persoanelor
specializate în domeniu. Faza de tratare a rășinii poate fi efectuată preferabil ca un proces
27 continuu cu strat fix, cu toate că operarea sub formă de șlam, în reactoare de tip rezervor cu
agitare (opțional), de exemplu, este prevăzută în scopul acestei invenții. Straturile adsorbante
29 pot fi operate în mod continuu, la temperatura ambiantă sau la o temperatură ridicată sau
redușă, după cerințe, și cu circulație fie în sus, fie în jos, temperaturi de la 15 până la 35°C
31 fiind preferate. Un debit variind de la aproximativ 0,1 până la 300 volume de strat pe oră este
prevăzut în scopul procedurii din prezenta invenție, cu toate că operarea în afara acestui
33 domeniu este de asemenea satisfăcătoare. Este preferabil ca debitele să se situeze în
domeniul de la 0,2 până la 50 volume de strat pe oră; mai preferabil, de la 0,5 la 35 volume
35 de strat pe oră.

37 În cele din urmă, o distilare finală a acetonitrilului cu grad pentru cromatografie de
lichid de înaltă performanță (HPLC) este opțională și poate fi efectuată prin mijloace
convenționale cunoscute în domeniu. Este preferabil ca în cazul distilării, aceasta să se
39 efectueze în echipament de sticlă sau oțel inoxidabil, cu toate că și alte materiale de
construcție, inerte față de acetonitril și libere de contaminanți, sunt prevăzute în scopul
41 prezentei invenții. Fraționarea poate fi efectuată în coloane Oldershaw sau coloane umplute
cu straturi, elice, talere, serpentine, și sau alt material convențional de umplutură, cunoscut
43 în domeniu.

45 Rășini schimbătoare de ioni adecvate, utilizate în practica prezentei invenții, includ
grupări funcționale, de tipul acizi tari, de tipul acid sulfonic încorporat fie sub formă de gel, fie
sub formă macroreticulară sau sub formă macroporoasă.

47 Exemplele includ, dar nu sunt limitate la Amberlyst 15, Amberlyst XN 1010, Dowex 50,
Amberlite IRP - 69, Amberlite -IR - 118 și echivalenți ai acestora. De asemenea acceptabile,
49 dar nu preferate, sunt rășinile așa numite slab acide, încorporând grupări funcționale de acid

carboxilic fie sub formă de gel, fie sub formă macroreticulară sau sub formă macroporoasă.	1
Exemple de asemenea clase de rășini includ, dar nu se limitează la Amberlite IRP - 64 și IRC - 50 S. Preferate în mod deosebit sunt rășinile de acid tare, prevăzute pentru aplicații neapoase, cum este Amberlyst 15.	3
În continuare, se face o descriere detaliată a invenției, făcându-se referință la figura ce reprezintă o schemă de flux pentru realizarea procedurii din prezenta invenție.	5
În conformitate cu procedeul din prezenta invenție, acetonitrilul brut, conținând acrilonitril drept impurități și apă, este alimentat în partea superioară a coloanei de distilare. Acetonitrilul brut este apoi distilat în prezența apei timp suficient pentru a permite practic întregii cantități de impurități acrilonitril din acetonitrilul brut să fie vaporizate în prezența apei și îndepărtate într-un flux de vârf care părăsește coloana de distilare. Acetonitrilul brut, substanțial liber de impurități de acrilonitril, este recuperat la partea inferioară a coloanei de distilare, preferabil sub forma unui flux lateral.	7 9 11 13
În legătură cu un alt aspect privind punerea în practică a prezentei invenții, acetonitrilul brut, în mod substanțial liber de impurități de acrilonitril, este prelucrat în continuare pentru a recupera acetonitril de înaltă puritate. Prin acetonitril "de înaltă puritate", se înțelege acetonitril cu grad pentru cromatografie de lichid de înaltă performanță (HPLC), acetonitril de o puritate extrem de ridicată și fiind în suficientă măsură liber de impurități ce absorb radiații ultraviolete (sub 0,1 până la 0,3 ppm maximum), având o absorbantă UV de tăiere mai mică de 190 nm. Acetonitrilul brut care este procesat în conformitate cu prezenta invenție poate fi orice amestec acetonitril/apă, conținând cel puțin 15% apă. În acest fel, procedeul din prezenta invenție este aplicabil la prelucrarea diferiților azeotropi apă/acetonitril. Invenția își găsește, totuși, cea mai largă aplicabilitate în prelucrarea fluxurilor de acetonitril brut, produse la amonoxidarea propilenei cu oxigen și amoniac, pentru a produce acrilonitril. Așa cum s-a indicat mai sus, asemenea fluxuri de acetonitril brut conțin în mod obișnuit aproximativ 52% acetonitril, 43,6% apă, 0,5% acrilonitril, 2,5% acid cianhidric și 1,3% alte impurități minore, cum sunt oxazol, alcool alilic, acetona și propionitril.	15 17 19 21 23 25 27
Acetonitrilul brut, recuperat din instalația de acrilonitril și având compoziția de mai sus, poate fi prelucrat în mod convenabil, folosind procedeul din prezenta invenție. În continuare, se face referire la schema tehnologică de proces, ilustrată în figura anexată prezentei invenții, așa cum este ea aplicată pentru producerea acetonitrilului cu grad pentru cromatografie de lichid de înaltă performanță (HPLC).	29 31
În conformitate cu acest sistem preferat, acetonitrilul brut care este alimentat prin linia 14 și apa care este alimentată prin linia 12 sau opțional prin linia 13 intră în coloana de fracțiuni ușoare (frunți) 16, în care acetonitrilul brut, conținând acrilonitril drept impurități, este distilat la o temperatură cuprinsă între 60 (140°F) până la 71,1°C (160°F), preferabil 62,2 (144°F) până la 68,3°C (155°F), în mod deosebit fiind preferată o temperatură cuprinsă între 64,4 (148°F) și 66,6 °C (152°F), la o presiune de aproximativ 1,2 at (18 psia), un timp suficient pentru a permite unei cantități substanțiale de impurități de acrilonitril să fie vaporizate prin distilare extractivă și îndepărtate din coloană prin intermediul liniei 18. Impuritățile ușoare din acetonitrilul brut, și anume acid cianhidric, oxazol și acetona, sunt de asemenea extrase din coloana de fracțiuni ușoare 16 în fază de vapori, prin intermediul liniei 18 și sunt condensate odată cu acrilonitrilul și refluxate înapoi în partea superioară a coloanei 16, prin linia de reflux 17. Este preferabil ca raportul de reflux, așa cum este definit mai sus, să fie mai mare de 2,7 : 1. Frațiunile de vârf nerecuperate sunt îndepărtate prin intermediul liniei 18 și conduse la scrubere de aerisire (care nu sunt arătate în figură) sau orice alte mijloace convenționale pentru tratarea gazelor reziduale.	33 35 37 39 41 43 45 47
Apa este recuperată la partea inferioară a coloanei de fracțiuni ușoare 16 și trimisă prin intermediul liniei 20 la tratarea apelor reziduale, cu o recirculare parțială prin re fierbătorul 21. Un prim azeotrop acetonitril/apă, conținând aproximativ 70% acetonitril, 30% apă,	49

1 500 ppm acid cianhidric, acrilonitril, în domeniul de la 40 până la 60 ppm și cantități foarte mici
de substanțe organice grele, este recuperat prin intermediul liniei **22** în fază vapori, sub forma
3 unui flux lateral, condensat în condensatorul **23** și transportat prin intermediul liniei **25** către
aparatul de digestie **24**.

5 O compoziție de alimentare a aparatului de digestie a acidului cianhidric, cuprinzând
o soluție apoasă de hidroxid de sodiu și formaldehidă, este adăugată prin intermediul liniei
7 **26** în aparatul de digestie **24**, astfel încât acidul cianhidric și acrilonitrilul rămase în primul
azeotrop sunt descompuse. Așa cum s-a menționat mai sus, cantitatea de leșie caustică și
9 formaldehidă, necesară drept aditiv, este în mod esențial redusă în practicarea procedurii
din prezenta invenție și, de fapt, în operarea în condiții optime a procedurii din prezenta
11 invenție, se apreciază că utilizarea formaldehidei poate fi chiar eliminată.

Amestecul de acetonitril liber de acid cianhidric și de acrilonitril/produse organice grele
13 și apă, care părăsește aparatul de digestie **24**, este alimentat prin intermediul liniei **30** în
coloana de uscare **32** și materialul nerecuperat este îndepărtat din aparatul de digestie **24** ca
15 produs de vârf prin intermediul liniei **27** și combinat cu linia **18** de transport către scrubberul de
aerisire și instalația de tratare a gazelor reziduale. Suplimentar, un flux cuprinzând acetonitril
17 ce conține o cantitate mică de impurități grele este de asemenea alimentat în coloana de
uscare **32** prin intermediul liniei **34** din coloana de produs **42**. În coloana de uscare **32**,
19 amestecul de acetonitril/produse organice grele și apă este distilat la o presiune inferioară
presiunii atmosferice, de exemplu la 3,4 psi, produsele organice grele sunt evacuate în
21 vederea unui tratament de epurare, prin intermediul liniei **36**, cu un reciclu prin reținerătorul
39, înapoi în partea inferioară a coloanei **32**, iar un flux în fază gazoasă este preluat din vârful
23 coloanei cuprinzând un al doilea azeotrop acetonitril/apă, cel de al doilea azeotrop conținând
aproximativ 10% apă, fiind îndepărtat din coloana **32** prin intermediul liniei **38**. Cel puțin o
25 parte din acest al doilea azeotrop este condensat în condensatorul **40** și refluxat înapoi în
coloana **32** prin linia de reflux **37**. Raportul de reflux în această fază, așa cum a fost definită
27 mai sus, este mai mare de 2,2 : 1.

Cel de al doilea azeotrop acetonitril/apă este alimentat prin intermediul liniei **38** în
29 condensatorul **40**, unde el este condensat, trece, prin linia **43**, către schimbătorul de căldură,
unde el este încălzit și apoi alimentat prin intermediul liniei în coloana de produs **42**. În
31 coloana de produs **42**, cel de al doilea azeotrop acetonitril/apă este distilat la o presiune
ridicată, de exemplu la 50 psia. Un produs de fund ce cuprinde acetonitril conținând impurități
33 grele este extras de la partea inferioară a coloanei de produs **42** și trecut prin reținerătorul **46**,
în vederea recirculării parțial în coloana **42**, prin intermediul liniei **41** și parțial în coloana **32**
35 prin intermediul liniei **34**.

Un al treilea azeotrop acetonitril/apă este extras de la partea superioară a coloanei
37 de produs **42**, prin intermediul liniei **28**, condensat și recirculat ca reflux înapoi la partea
superioară a coloanei de produs **42**, prin linia de reflux **47**. Vaporii necondensați își continuă
39 drumul în linia **28** către condensatorul **23** al azeotropului, unde se amestecă cu primul
azeotrop. Ca o alternativă, vaporii necondensați pot fi retrimiși în coloana de fracțiuni ușoare
41 **16** prin intermediul liniilor **29** și **14**. Este preferabil ca raportul de reflux, așa cum a fost definit
mai sus, să fie mai mare de 3,0 : 1, pentru această fază a procedurii. Într-un alt mod de
43 realizare alternativ a prezentei invenții, ceva lichid din fluxul de vârf **28** al coloanei de produs
poate fi recirculat în coloana de uscare **32** prin intermediul liniei **48** sau în aparatul de digestie
45 **24** prin intermediul liniei **41**.

Întrucât coloana de produs **42** este operată la o presiune ridicată, toată cantitatea de
47 apă din cel de al doilea azeotrop acetonitril/apă alimentat în coloana de produs **42** este
recuperată în fluxul de vârf al coloanei de produs **42**, respectiv cel de al treilea azeotrop

RO 122146 B1

acetonitril/apă separându-se de acetonitrilul de înaltă puritate din coloana de produs. Acest
acetonitril de înaltă puritate (99,8% gr acetonitril) este extras din coloana **42** sub forma unui
flux lateral prin intermediul liniei **50**. Acest flux poate fi vapori sau lichid, preferabil în fază de
vapori, și după răcire în schimbătorul de căldură **51** este trimis prin intermediul liniei **52** pentru
tratament printr-un strat de rășină **54**, unde el este tratat pentru a produce acetonitril cu grad
pentru cromatografie de lichid de înaltă performanță (HPLC), care este recuperat prin
intermediul liniei **56** în rezervorul de produs **58**.

Temperatura de distilare în coloana de uscare **32** fluctuează între aproximativ
23,88 (75°F) până la 32,22°C (90°F), preferabil între 25,55 (78°F) până la 31,1°C (88°F).
Temperatura tipică în coloana de produs **42** este de la aproximativ 121,1 (250°F) până la
126,66°C (260°F), preferabil de la 123,88 (255°F) până la 125,55°C (258°F).

Într-un mod preferat de realizare a procedurii din prezenta invenție, poate fi
implementată următoarea schemă de reglare și control (care nu este arătată în figură).
Temperatura de la partea inferioară a coloanei de fracțiuni ușoare **16** este reglată în cascadă
cu reglarea debitului de alimentare. Semnalul de reglare a temperaturii din partea inferioară
a coloanei de fracțiuni ușoare este stabilit de o ecuație care îl leagă de presiunea din partea
inferioară a coloanei. Debitul de abur din refierbător reglează presiunea fluxului extras lateral.
Debitul în fază vapori al fluxului lateral către condensatorul de amestec azeotrop este utilizat
pentru a regla nivelul în aparatul de digestie **24**. Debitul de apă de răcire către condensator
este folosit pentru a regla temperatura la vârful coloanei. Apoi, semnalul de temperatură din
partea superioară a coloanei este variat, pentru a menține profilul de temperatură a coloanei
de fracțiuni ușoare **16**, în vederea asigurării unei compoziții constante în partea superioară
a acestei coloane. Nivelul de lichid de la baza coloanei de fracțiuni ușoare este reglat de
debitul de produs de fund, care este îndepărtat din coloană. O asemenea schemă de reglare,
în conjuncție cu adăugarea de apă ca solvent, asigură o compoziție mai stabilă a tuturor celor
trei fluxuri care părăsesc coloana de fracțiuni ușoare.

Odată stabilit nivelul de lichid în vasul receptor al condensatorului de azeotrop, poate
începe alimentarea aparatului de digestie **24**. Debitul de leșie caustică de adaos este reglat
astfel încât să asigure că o cantitate foarte mică de acetonitril intră în alimentarea coloanei
de uscare **32**. Adaosul de leșie caustică se reflectă într-un conținut mai scăzut de acetonitril
care vine din amonte cu adaosul de solvent apă. Alimentarea coloanei de uscare se face cu
debit fixat manual pe baza debitului de produs dorit. Toate celelalte debite de alimentare sunt
determinate în cele din urmă de debitul de alimentare fixat pentru coloana de uscare **32**.
Pierdere de presiune în coloana de uscare este reglată prin varierea debitului de abur din
refierbător. Debitul de reflux reglează nivelul în vasul de reflux. Nivelul în partea inferioară
este reglat de debitul produsului de fund ce se extrage din coloana de uscare. Temperatura
în partea inferioară a coloanei de uscare este reglată de debitul de produs de alimentare a
coloanei. La fel ca și în coloana de fracțiuni ușoare, această schemă de reglare asigură o
compoziție mai stabilă a celor două fluxuri care părăsesc coloana de uscare. Punând în
cascadă pierdere de presiune din coloana de uscare cu debitul de abur, se menține o
încărcare constantă, așa cum a fost descris pentru coloana de fracțiuni ușoare.

Nivelul în partea inferioară a coloanei de produs **42** este reglat prin ajustarea debitului
produsului ce se extrage din coloană sub formă de flux lateral. Debitul produsului de fund al
coloanei de produs este stabilit manual ca debit fix. Debitul de abur la refierbător este de
asemenea fixat. Debitul de reflux reglează temperatura talerului în coloana de produs.
Reciclul de vapori este de asemenea fixat. Reciclul lichid al coloanei de produs, împărțit între
coloana de fracțiuni ușoare **16** și coloana de uscare **32**, este stabilit de cantitatea de oxazol

1 prezentă în reciclu. S-a stabilit ulterior că modificarea proporției de reciclu lichid din coloana
de produs care merge la coloana de fracțiuni ușoare, de la 30 până la 10%, conduce la
3 avantaje economice substanțiale în procedeul de recuperare a acetonitrilului. Aceasta
înseamnă că o cantitate de reciclu din coloana de produs, care merge numai la coloana de
5 uscare, crește de la 70 până la 90%. Odată cu modelarea procesului, precum și respectarea
variabilelor de proces, a fost demonstrată o eficiență de recuperare și o capacitate de
7 prelucrare mai ridicată.

Se dă, în continuare, mai jos, un exemplu ilustrativ pentru realizarea în practică a
9 prezentei invenții.

Exemplu. Cu o alimentare a coloanei de fracțiuni ușoare, de aproximativ 12 gpm,
11 fluxul lateral al coloanei de fracțiuni ușoare a prezentat o concentrație de acrilonitril, în
compoziția fluxului, în lateral față de vaporii coloanei, de aproximativ 240 ppm. După o
13 jumătate de oră de adaos de apă ca solvent la talerul superior, fără a modifica sau a face alte
schimbări în punctele principale ale coloanei de fracțiuni ușoare, concentrația de acrilonitril
15 în fluxul lateral, față de vaporii, extras din coloana de fracțiuni ușoare, s-a redus la aproximativ
40 ppm. Aceasta a permis să se modifice consumul de leșie caustică în aparatul de digestie,
17 de la aproximativ 3,048 (120 inches)(țoli)/schimb la aproximativ 0,762 m (30 inches) de leșie
caustică per schimb. Chiar cu o asemenea reducere drastică, în ceea ce privește consumul
19 de leșie caustică, conținutul de acrilonitril din fluxul de produs lateral al coloanei a scăzut de
la aproximativ 3 ppm sub limita detectabilă de 100 părți per miliard (bilion).

21 În operarea unei unități tipice de operare a acetonitrilului, coloana de acetonitril produs
este operată cu un debit de reflux de vârf lichid în coloana de produs de 6 gpm. În loc să se
23 recircule aproximativ 1,8 gpm înapoi în coloana de fracțiuni ușoare, se recirculă doar 0,6
g/min, coloana de fracțiuni ușoare nu mai are de prelucrat 1,2 g/min, ceea ce reprezintă
25 aproximativ 10% din alimentarea coloanei de fracțiuni ușoare de 12 g/min în exemplul
menționat mai sus. Aceasta descarcă coloana de fracțiuni ușoare cu aproximativ 10% și
27 conduce la creșterea eficienței de recuperare a acetonitrilului din fluxul de alimentare și
totodată la reducerea consumului de energie al întregului procedeu.

29

Revendicări

31

1. Procedeul de producere a acetonitrilului de grad HPLC, prin purificarea
33 acetonitrilului brut, **caracterizat prin aceea că** acesta cuprinde următoarele faze:

- (1) alimentarea cu acetonitril brut conținând acrilonitril drept impuritate și apă în
35 partea superioară a unei prime coloane de distilare prevăzută cu o buclă de reflux de vârf, la
o presiune de cel puțin 1 at și distilarea acetonitrilului brut în prezență de apă într-un timp
37 suficient pentru a permite ca în mod substanțial toate impuritățile de acrilonitril să fie absorbite
de apă și îndepărtate odată cu impuritățile de acid cianhidric prezente în acetonitrilul brut, într-
39 un flux de vârf care părăsește prima coloană de distilare, producând un prim azeotrop
acetonitril/apă în mod substanțial liber de impurități de acrilonitril și un prim produs de blaz
41 conținând apă,

- (2) distilarea primului azeotrop într-o a doua coloană de distilare prevăzută cu o a
43 doua buclă de reflux de vârf, la o presiune mai mică de 1 at, pentru a separa primul azeotrop
într-un al doilea produs de blaz conținând apă și un al doilea azeotrop acetonitril/apă având
45 o concentrație mai mare de acetonitril decât primul azeotrop,

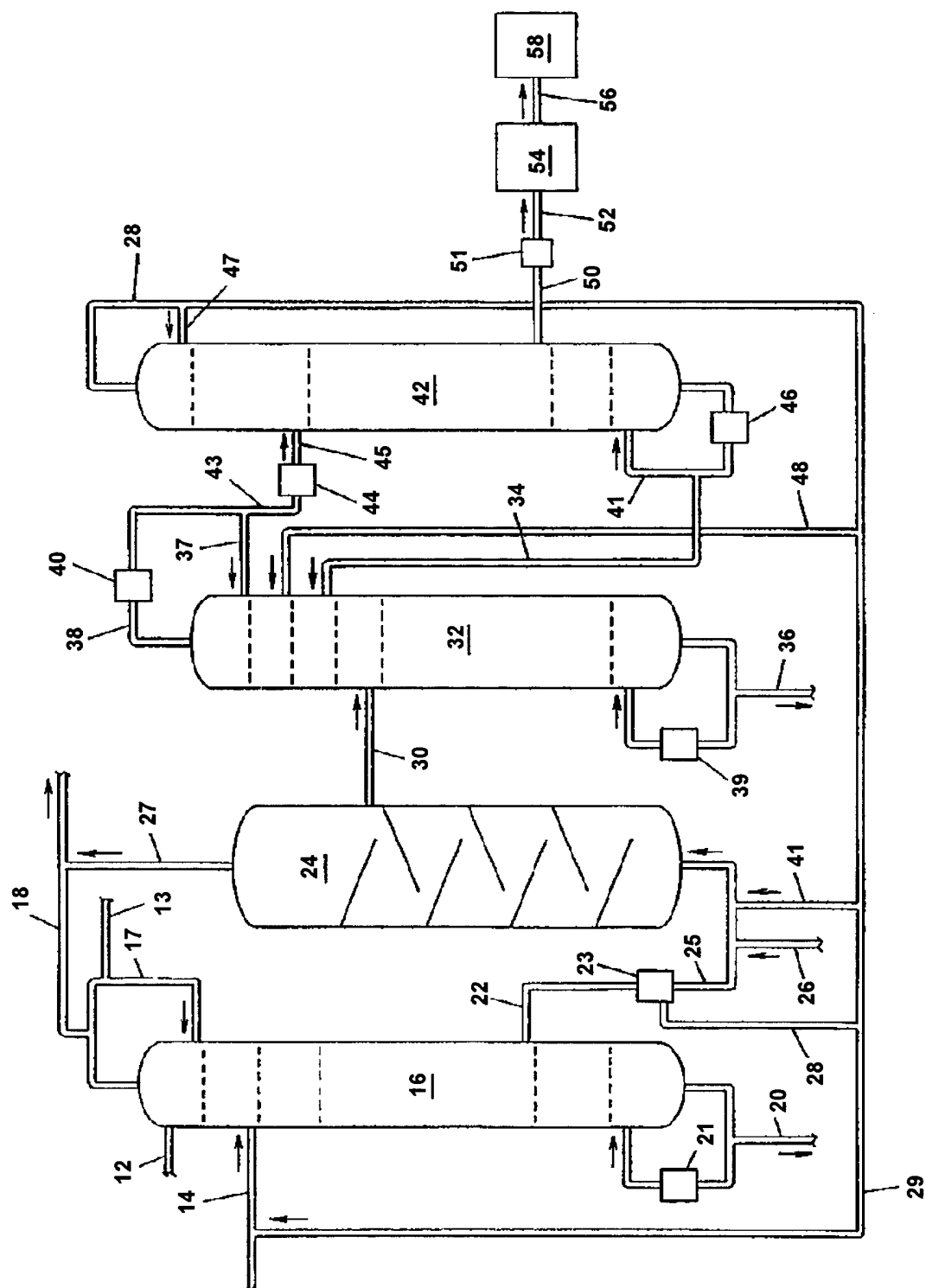
- (3) distilarea celui de al doilea azeotrop acetonitril/apă într-o a treia coloană de
47 distilare prevăzută cu o a treia buclă de reflux de vârf, la o presiune mai mare decât presiunea
de 1 at, pentru a rezulta un al treilea azeotrop acetonitril/apă, conținând în mod substanțial

întreaga cantitate de apă din cel de-al doilea azeotrop, un al treilea produs de blaz cuprinzând acetonitril și produse organice grele, și un reflux lateral cuprinzând acetonitril de înaltă puritate, și	1
- (4) trecerea acetonitrilului de înaltă puritate obținut ca flux lateral printr-un strat de rășină acidă schimbătoare de ioni, în vederea unei purificări suplimentare a acetonitrilului de înaltă puritate, producând acetonitril cu grad pentru cromatografie lichidă de înaltă performanță, HPLC, în care rațiile de reflux în fazele 1, 2 și 3 sunt menținute mai ridicate de 2,7 : 1, mai ridicate de 2,2 : 1 și, respectiv, mai ridicate de 3,0 : 1.	3
2. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că raportul de reflux în faza (1) este de 4,4 : 1.	5
3. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că raportul de reflux în faza (2) este de 4,5 : 1.	7
4. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că raportul de reflux în faza (3) este de 8,0 : 1.	9
5. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că rășina acidică schimbătoare de ioni este selectată astfel încât să conțină un acid tare încorporând grupări funcționale de acid sulfuric.	11
6. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că rășina acidică schimbătoare de ioni este selectată astfel încât să conțină o rășină acidică slabă încorporând grupări funcționale ale acidului carboxilic.	13
7. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că distilarea acetonitrilului purificat recuperat are loc după tratamentul cu rășina acidică schimbătoare de ioni.	15
8. Procedeu conform revendicării 7, caracterizat prin aceea că raportul de reflux în faza 1 este de 4,4 : 1.	17
9. Procedeu conform revendicării 8, caracterizat prin aceea că raportul de reflux în faza 2 este de 4,5 : 1.	19
10. Procedeu conform revendicării 9, caracterizat prin aceea că raportul de reflux în faza 3 este de 8 : 1.	21
11. Procedeu conform revendicării 10, caracterizat prin aceea că rășina acidică schimbătoare de ioni este selectată astfel încât să conțină un acid tare încorporând grupări funcționale ale acidului sulfuric.	23
12. Procedeu conform revendicării 7, caracterizat prin aceea că rășina acidică schimbătoare de ioni este selectată astfel încât să conțină o rășină acidică slabă încorporând grupări funcționale ale acidului carboxilic.	25
	27
	29
	31
	33
	35

(51) Int.Cl.

C07C 255/08 (2006.01);

C07C 5/00 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci