

203460



203460

Memoria Descriptiva

para

una patente de INTRODUCCION,
por diez años, en España,

a favor de

Unión Española de Explosivos S.A.,

- sociedad española -

residente en

Madrid

Avenida Generalísimo, 20,

por:

" Método de fabricación de nitrilo, acrílico o cianuro de vinilo, por condensación catalítica en fase líquida de acetileno con ácido cianhídrico ".



La presente patente de introducción se refiere a un método de fabricación del producto llamado nitrilo acrílico o cianuro de vinilo ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$), por condensación catalítica en fase líquida de ácido cianhídrico con acetileno:

5



10

En el año 1.930 apareció en Alemania la primera patente de obtención de nitrilo acrílico por condensación de acetileno y ácido cianhídrico (Baum y Herrmann, patente alemana 559.734, 20 Mayo 1.930), pero hasta el año 1.937 no empieza la aplicación industrial de este método de trabajo. A continuación de ésta son ya innumerables las patentes alemanas, americanas y británicas que se publican modificando las condiciones de trabajo de los catalizadores, tratando todas ellas de conseguir mejores rendimientos y productos de mayor pureza. Entre toda esta serie de patentes citamos las siguientes:

15

De la American Cyanamid Co.:

U.S.P.: 2.409.124 (8-10-46); 2.417.635; 2.454.308 (23-11-48);
Brit.P: 591.945 (3-8-47); 579.787;

20

De U.I. du Pont de Nemurs & Co.:

U.S.P.: 2.413.496 (31-12-46); 2.413.623 (31-12-46); 2.417.068;
2.423.318 (1-7-47);
Brit. : 581.035; 584.662;

De Philips Petroleum Co.:

U.S.P.: 2.370.849 (16-3-45); 2.425.267 (5-8-47);

25

De Imperial Chemical Industries Ltd:

U.S.P.: 2.442.040 (25-5-48);
Brit. : 593.851 (28-10-47);

De I.G. Farbenindustrie A.G.:

Germ.P.: 730.727 (17-12-42);



La revisión de las patentes anteriores ha permitido adoptar el siguiente método de fabricación, aún no ejercido en España y que por su interés se introduce por la presente patente.

5 Como materias primas se parte de ácido cianhídrico puro obtenido con cianuro sódico y ácido sulfúrico purificado posteriormente, y de acetileno lavado previamente. Se utiliza una mezcla de ambos gases que contiene de 4 a 10 partes de acetileno por una parte de ácido cianhídrico. Para 10 atenuar la reacción se diluyen los reagentes por un gas inerte que puede ser nitrógeno, hidrógeno o metano.

La mezcla de gases anteriormente citada se hace circular a través de una disolución que contiene cloruro cuproso, cloruro amónico, cloruro mercuríco, cloruro de cinc 15 o cualquier otra sal de cobre, mercurio o cinc, al mismo tiempo que se añaden pequeñas cantidades de cobre en polvo para evitar la formación de sales cúpricas. La temperatura de la disolución catalítica será de 60 a 90° y el pH estará comprendido entre 1'0 y 4'0; para llegar a este valor y conservarlo durante todo el proceso se adicionarán las cantidades 20 necesarias de ácido clorhídrico concentrado.

El producto gaseoso resultante de la reacción se envía a una columna en la que se enfría a temperaturas inferiores a 0°. De esta forma condensa un líquido que se envía 25 a un separador en el cual tiene lugar la separación de las dos fases formadas; la inferior, acuosa, vuelve de nuevo al convertidor y la superior, que contiene el nitrilo acrílico, es retirada. En la capa inferior acuosa queda un 2/3 de ácido cianhídrico libre que se recupera, gracias a lo cual los 30 rendimientos de nitrilo acrílico, expresados sobre el ácido



cianhídrico gastado, alcanzan un valor del 95 % del teórico.

El catalizador permanece activo durante varias semanas, pero pasadas éstas, es necesario cambiarlo. Los elementos de alto precio del catalizador se recuperan por completo.

El nitrilo acrílico obtenido de esta manera resulta muy impuro, la eliminación de estas impurezas se logra mediante una destilación azeotrópica o mediante la extracción con un disolvente apropiado.

Las condiciones de trabajo como se ve, pueden variar dentro de un amplio margen. A continuación se expone un ejemplo concreto de la marcha a seguir:

La solución catalítica que ocupa el convertidor se prepara mezclando:

560 partes en peso de agua.

650	id.	id.	cloruro cuproso ($CuCl_2$)
350	id.	id.	cloruro amónico.
20	id.	id.	ácido clorhídrico.

Al convertidor llegan por una parte una mezcla de acetileno y nitrógeno en proporción de 1 : 1 y por otra ácido cianhídrico que contiene un 10 % de agua; en proporción de 10 partes de acetileno por una parte de ácido cianhídrico. La temperatura de la reacción se mantiene a 85° y presión, la atmosférica. Para mantener esta temperatura se inyecta vapor junto con los gases reaccionantes. Al cabo de varias semanas el catalizador queda inactivo. Se recupera nuevamente el cobre del catalizador mediante precipitación con cinc, lavado del cobre, y disolución de éste en ácido nítrico, pasando a continuación cloro para transformar todo el cobre en cloruro cuproso.

203460

4a. -



5

Por enfriamiento de los gases a -10° se condensa el agua y el ácido cianhídrico sin reaccionar, así como el nitrilo acrílico. El acetileno y nitrógeno sin condensar vuelven al ciclo. El líquido condensado se separa en dos capas. La superior contiene el nitrilo acrílico impuro. La inferior el agua y ácido cianhídrico. De la primera se separa el nitrilo acrílico puro mediante un proceso de destilación con vapor seguido de destilación fraccionada. La segunda se envía de nuevo al convertidor.

-o-o-p-o-o-o-o-o-c-o-o-o-o-



5 Habiendo ya descrito con suficiente detalles la
esencia de este procedimiento aún no ejercido en España,
así como su aplicación en la práctica, que puede variar en
algunos detalles, sin que por ello se desvirtúe la esencia
del mismo, solicitamos la patente de introducción por diez
años sobre las reivindicaciones siguientes:

10 1. - Método de fabricación de nitrilo acrílico o
cianuro de vinilo por condensación de acetileno con ácido
cianhídrico en presencia de una disolución catalítica de
cloruro cuproso, cloruro amónico, cloruro mercuríco, cloruro
de cinc o cualquier otra sal de cobre, mercurio o cinc.

15 2. - Método de fabricación según la reivindica-
ción anterior, caracterizado porque dicha condensación se
realiza a temperatura moderada de 60 - 90^o y el grado poten-
ciométrico de 1 á 4.

20 3. - Método de fabricación según las reivindica-
ciones anteriores, caracterizado por la recuperación periódica
del catalizador, mediante precipitación del cobre con cinc
metálico.

25 4. - Método de fabricación según las reivindica-
ciones anteriores caracterizado por producirse dicha conden-
sación en atmósfera inerte de nitrógeno, hidrógeno, metano,
u otros, con el fin de atenuar la reacción y evitar las se-
cundarias.

 5. - Método de fabricación según las reivindica-
ciones anteriores, caracterizado porque el nitrilo acrílico
obtenido, es recuperado por enfriamiento a temperatura infe-

203460

6ª. -



rior a C^o de los gases procedentes del convertidor teniendo lugar su condensación y separación en dos capas de las cuales la superior de nitrilo acrílico se somete a diversas purificaciones y la inferior vuelve de nuevo al ciclo.

5 6ª. - Método de fabricación de nitrilo acrílico o cianuro de vinilo, por condensación catalítica en fase líquida de acetileno con ácido cianhídrico. -

Según se describe y reivindica en esta memoria descriptiva.

10 La cual consta de seis hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 10 de Mayo de 1952.

E/Bat.-