

206185



206185

- 7 NOV. 1952

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

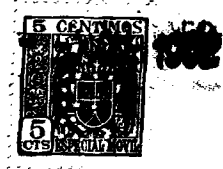
por **VEINTE** años

a nombre de **THE DISTILLERS COMPANY LIMITED**, entidad británica, establecida en 12 Torphichen Street, Edimburgo, Escocia, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE COMPUESTOS ORGANICOS NITROGENADOS".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

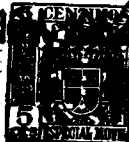
La presente invención se refiere a la fabricación de sustancias nitrogenadas, no saturadas, esencialmente puras, en particular acrilonitrilo y



metacrilonitrilo. **206185**

5 En nuestras solicitudes Británicas números 21670/50, 4224/51 y 8972/51 se describen procesos para la producción de nitriles orgánicos no saturados con buenos rendimientos y eficiencia elevada, mediante reacción de aldehidos no saturados, tales como acroleína, metacroleína o aldehido crotonico, e alcoholes no saturados, tales como alcohol alílico en la fase de vapor, con amoníaco y un catalizador a elevada temperatura.

10 En tales reacciones, el producto gaseoso, procedente de la zona de reacción, contiene el deseado nitrilo no saturado, juntamente con amoníaco sin reaccionar y aldehido no saturado, empleado como material inicial u obtenido por conversión de otros compuestos durante la
15 reacción. Donde se emplean materiales iniciales tal como alcohol alílico u alcoxialdehidos, estos se convierten en sustancia completamente en el correspondiente aldehido no saturado, bajo las condiciones de la reacción. Se ha encontrado que también se forma ácido cianhídrico, como
20 producto secundario, durante la reacción. El producto de reacción gaseoso puede ser lavado con ácido diluido para la eliminación de cualquier exceso de amoníaco, en presencia del cual pueden suceder pérdidas de nitrilo no saturado y de aldehido sin reaccionar por causa de polimerización, y más tarde, con un disolvente conveniente, -por
25 ejemplo, agua- que elimina por lavado el nitrilo no saturado.



206185

El aldehído sin reaccionar y el ácido cianhídrico también se disuelven en el disolvente. Si la solución es sometida a una destilación preliminar, el destilado resultante se separa en una fase acuosa y otra aceitosa, la última de las cuales puede ser decantada, y contiene el nitrilo no saturado juntamente con cantidades variables de aldehído sin reaccionar y de ácido cianhídrico.

La presencia de estos productos secundarios en la solución de nitrilo concentrada es indeseable. Por ejemplo, la presencia de aldehído no saturado interfiere la polimerización del nitrilo, si ésta se desea subsecuentemente. Sin embargo, no han tenido éxito los intentos de separar estos productos secundarios mediante una cuidadosa destilación fraccionada a pesar de que los puntos de ebullición de los varios componentes difieren intensamente. Se ha encontrado que ello es debido a la combinación del aldehído no saturado con el ácido cianhídrico para formar un producto de condensación inestable, de alto punto de ebullición, que a continuación se descompone. El producto de condensación consiste probablemente principalmente en la correspondiente cianhídrica. La formación y descomposición de este producto parece tener lugar en todas las partes del alambique, si tanto el aldehído no saturado como el ácido cianhídrico se encuentran presentes, y se traduce en el completo fracaso de la columna de fraccionamiento para producir una fracción de nitrilo no contaminada. La separación por fraccionamiento del nitrilo del



206185

aldehido no saturado o del ácido cianhídrico - cuando solamente uno de ambos cuerpos se halla presente - no presenta dificultades.

5
10
15
20
25

Uno de los objetivos del presente invento consiste en evitar la formación subsiguiente de productos de condensación tales como cianhídrinas, separando en sustancia completamente el aldehido sin reaccionar e el ácido cianhídrico antes de fraccionar el producto de la fabricación de nitrilos no saturados de los aldehidos no saturados, amoníaco y oxígeno molecular.

De acuerdo con ello, el invento comprende el nuevo proceso y fases del proceso, las realizaciones concretas del cual se describen más adelante, a título de ejemplo, y conforma las cuales, se prefiere ahora practicar el invento.

Per tante, la presente invención comprende, en el proceso para la producción de los nitrilos no saturados sustancialmente puros, por reacción con aldehidos no saturados en su fase de vapor, tales como acroleína o metacroleína e sustancias originarias de tales aldehidos no saturados bajo las condiciones de reacción, a elevadas temperaturas en presencia de amoníaco, oxígeno molecular y un catalizador, gracias a lo cual se obtiene un producto de reacción conteniendo el deseado nitrilo no saturado, juntamente con aldehido sin reaccionar y ácido cianhídrico como impurezas, tratando el producto de reacción con un reactivo, como luego se indica, para



206185

eliminar una de las citadas impurezas, en sustancia completamente, antes de fraccionar el producto de reacción para recuperar el nitrilo no saturado.

5 El término de "reactivo" como se emplea en la descripción, comprende los hidróxidos, carbonatos y cianuros de los metales alcalinos, los hidróxidos y óxidos de los metales alcalino-térreos, y óxidos básicos o hidróxidos u otros compuestos que se sabe separan el ácido cianhídrico de mezclas gaseosas, por ejemplo, gas
10 de carbón. Los compuestos de la última clase incluyen, por ejemplo, sulfato alcalino ferroso y óxido hidróxido férrico o ferroso, empleándose los óxidos e hidróxidos como tales o en asociación con un hidróxido de un álcali
15 e de un metal alcalinotérreo.

Los reactivos pueden ser usados en la forma de sus soluciones acuosas o como sólidos. Si deben emplearse sólidos, sin embargo, se prefiere usar los hidróxidos u óxidos de metales alcalinotérreos, por ejemplo, hidróxido de bario o calcio.

20 Mediante el uso de hidróxidos metálicos alcalinos, óxidos u hidróxidos metálicos alcalinotérreos, u óxidos o hidróxidos básicos, tales como óxidos o hidróxidos férricos o ferrosos, el ácido cianhídrico se separa de la corriente gaseosa, por neutralización, mientras que
25 el aldehído no saturado, puede ser parcial o enteramente polimerizado, según la naturaleza de la sustancia alcalina, la temperatura a la cual es hecho el contacto y las



206185

condiciones cuantitativas dominantes en la mezcla de reacción. Empleando carbonatos o cianuros de metales alcalinos los aldehidos no saturados resultan completamente polimerizados, mientras que el ácido cianhídrico pasa a través de la solución, sustancialmente inalterado, y puede, luego, ser fácilmente separado del nitrilo condensado, mediante destilación fraccionada.

Así, pues, la formación subsiguiente de productos de condensación, tales como cianhidrinas, se impide mediante la eliminación, sustancialmente completa de ácido cianhídrico e aldehido sin reaccionar.

El tratamiento de la mezcla de reacción gaseosa con el reactivo se efectúa de cualquier manera conveniente, por ejemplo, en un sistema de contracorriente, si se utilizan soluciones. Si se emplean álcalis sólidos/estos pueden ser colocados en una torre.

Si se emplea una solución acuosa del reactivo su concentración puede variar dentro de límites muy amplios. Se ha encontrado, sin embargo, que el uso de soluciones muy diluidas tiende a traducirse en la pérdida de pequeñas cantidades del nitrilo no saturado por disolución en el reactivo. Es preferible, por tanto, el empleo de soluciones concentradas del reactivo, por ejemplo, en el caso de sosa cáustica entre 35% y 40%. Por esta vía disminuye la pérdida de nitrilo no saturado mediante la reducción de la cantidad de líquido en contacto con el gas, y por el hecho de que el nitrilo es menos soluble en el álcali con-



206185

centrado que en el diluido. Por otro lado si se usa una
solución demasiado concentrada, por ejemplo, de hidróxido
de sodio, puede tener lugar la cristalización del cianuro
sódico dentro del sistema de absorción. De suerte que la
5 concentración debe ser consecuentemente elegida. En el
caso de compuestos alcalinos menos solubles, tales como
hidróxido de bario y de calcio y carbonato de sodio, se
prefiere emplear soluciones completamente saturadas.

Se ha hallado también que la pérdida del ni-
10 trilo no saturado por disolución en el reactivo, puede ser
además disminuida haciendo que se ponga en contacto sola-
mente una vez la mezcla gaseosa de reacción con el líqui-
do alcalino de lavado y no haciendo que vuelva a circular
este último.

15 El tratamiento de acuerdo con el invento,
para la eliminación del ácido cianhídrico o del aldehído
sin reaccionar puede ser aplicado antes o después que el
amoníaco sea eliminado de la mezcla de reacción, fase que
tiene que emplearse para evitar la interacción del amo-
20 níaco con el nitrilo no saturado en estado condensado. No
obstante, si se viene usando un álcali sólido es preferi-
ble efectuar el tratamiento alcalino sobre los gases ce-
cos antes de desalojar el amoníaco. Los gases que abandonan
el lavador de amoníaco están húmedos y puede ocurrir algu-
25 na polimerización del nitrilo si el tratamiento por álca-
li sólido se realiza a continuación.

De la mezcla gaseosa, así tratada, se recu-



206185

para después el nitrilo no saturado, por ejemplo, mediante adsorción por agua y destilación subsiguiente de la solución acuosa. Se obtiene finalmente nitrilo sustancialmente puro, conveniente para finalidades de polimerización por destilación fraccionada del destilado bruto.

Los siguientes ejemplos ilustran el proceso del invento. A pesar de no haber puesto en tales ejemplos otra sustancia que acrilonitrilo se sobreentiende que el proceso del invento puede ser aplicado igualmente bien a la producción de metacrilonitrilo o de otros nitrilos no saturados.

EJEMPLOS 1, 2, 3 y 4: En estos ejemplos se introdujo acroleína dentro del horno juntamente con aire y amoníaco. Se empleó un tiempo de contacto de 2,7 segundos y las proporciones molares fueron de amoníaco respecto de acroleína como 1,2 ó 1,4 a 1; Oxígeno respecto de acroleína como 9,2 a 1. La temperatura de la parte más caliente del catalizador fué de 405°C aproximadamente.

El procedimiento empleado fué el siguiente: se dejaron que las condiciones se estabilizasen y se hicieron análisis del producto de reacción gaseoso, después de haber sido el ácido desalejado. Se introduce después en el aparato una columna de adsorbente en la que el producto de reacción circuló en contracorriente con un líquido de lavado, consistente en concentraciones variables de sosa cáustica, después de la columna de lavado con ácido y una vez más, cuando las condiciones se hicieron



206185

estables, se hicieron ultteriores análisis del producto.

Los resultados se exponen en el siguiente

Cuadro:

Ej.	Líquido de lavado	Acroleína introducida en la cámara	GASES ANTES DEL LAVADOR.			Rendimiento del Nitrilo % sobre acroleína introducida en la cámara	GASES DESPUES DEL LAVADOR.			Rendimiento Nitrilo % sobre acroleína introducida en la cámara
			Nitrilo Mols/hora	Acroleína Mols/hora	HCH Mols/hora		Mols nitrilo p. hora	Mols Acroleína p. hora	Mols HCH p. hora	
1	35% HACH	0.170	0.123	-	0.003	72.4	0.116	-	-	65.3
2	25 % "	0.165	0.126	0.007	0.002	77.3	0.116	0.003	-	71.2
3	15 % "	0.172	0.135	0.019	id	78.5	0.114	0.003	-	66.3
15	4 5 % "	0.172	0.135	0.019	id	id	0.117	id	-	68.0

EJEMPLO 5: En este ejemplo fué introducida acroleína en la cámara de reacción en la proporción de 0.148 mol/hora, juntamente con amoniaco y aire. Se empleó un tiempo de contacto de 2.7 segundos y las razones molares fueron de: amoniaco: acroleína = 1.3:1 y oxígeno:acroleína = 9.2:1. La temperatura del catalizador fué de 405°C. Una vez que las condiciones se hubieron estabilizadas, el producto contenía acrilnitrilo (0.069 mol/hor; 49.3% rendimiento) HCH (0.0018 mol/hor) acroleína sin reaccionar (0.025 mol/hor).

Una columna fué insertada en el aparato de modo que los gases pasaban por ella, después de haber lavado con ácido. En esta columna se hizo gotear sosa cáustica



206185

a razón de 63 cc/hora. Una vez que se estabilizaron las condiciones, el producto fue analizado y se halló que consistía en: acrilonitrilo (0.069 mol/hor; 49.3% rendimiento) acroleína sin reaccionar (0.012 mol/hor) pero ningún HCN.

5 EJEMPLO 6º: Se introdujo acroleína en la cámara de reacción en la proporción de 0.147 mol/hor. juntamente con amoníaco y aire. Las razones molares fueron amoníaco:acroleína 1.3:1, oxígeno:acroleína -0.2:1. El tiempo de contacto fué de 2.7 segundos y la temperatura del catalizador
10 de 386°C. Estabilizadas las condiciones, se encontró que el producto contenía: acrilonitrilo (0.116 mol/hor; 78.9% rendimiento) acroleína sin reaccionar (0.0041 mol/hor) y HCN (0.0023 mol/hor).

15 Cuando se insertó en el aparato una columna similar a la usada en el ejemplo 5, en la que se gotearon 30 cc/hor. de sosa cáustica 40%, el producto contuvo: acrilonitrilo (0.113 mol/hor; 76.9% rendimiento) pero ninguna acroleína sin reaccionar ni HCN.

20 EJEMPLO 7º: En este ejemplo el absorbente fué hidróxido de bario sólido contenido en una torre. Su posición en el aparato fué la misma que el lavador alcalino. Sin la torre dentro del circuito, fueron introducidas 0.163 mol/hor de acroleína juntamente con aire y amoníaco. Las condiciones de reacción fueron las mismas que en el Ejemplo 5, excepto que
25 la razón molar de amoníaco a acroleína fué de 1.1:1. El producto contenía 0.126 mol/hor de acrilonitrilo (77.3% rendimiento) acroleína sin reaccionar (0.012 mol/hor) y 0.002



206185

mol/hor. de HCN. Con una torre el rendimiento de nitrilo decayó hasta 0.118 mol/hor. (72.4% rendim) mientras que no hubo presencia de acroleína ni de HCN. El descenso en el rendimiento de acrilonitrilo fue, por tanto, solamente de 4.9%.

EJEMPLO 82: Las condiciones de reacción fueron las mismas que en el ejemplo 7, excepto que la razón molar de amoníaco fue de 1.4:1. La torre de hidróxido de bario fue sustituida por dos torres de óxido de calcio. Se introdujo acroleína en una cantidad de 0.161 mol/hor. y sin la inserción de las torres el producto contenía 0.114 mol/hor. de nitrilo (70.8% rendim) 0.003 mol/hor de HCN, pero ninguna acroleína apreciable. Con las torres en su lugar, la cantidad de nitrilo en el producto decreció hasta 0.095 mol/hor (59% rendim) pero no hubo HCN ni acroleína.

EJEMPLO 92: Es deseable reducir el exceso de amoníaco en la reacción, tanto como sea posible, y en este ejemplo las proporciones fueron de acerca de 1 mol. acroleína: 1.1 mol. amoníaco y 9.2 mol.oxígeno:1 mol.acroleína. La proporción introducida de acroleína fue de 0.147 mol/hor, la temperatura de 395°C y el tiempo de contacto 2.7 segundos. Antes que el lavador alcalino fuese incluido, el producto que ha sido lavado del ácido contenía: acrilonitrilo (0.108 mol/hor; 73.5% rendim), HCN (0.003 mol/hor) y acroleína (cerca de 0.0007 mol/hor). Después de haber sido insertada una torre conteniendo hidróxido de bario sólido antes del lavado del ácido el producto fue acrilonitrilo (0.103 mol/hor; 70.1%



206185

rendim) acroleína (cerca de 0.0007 mol/hor) pero ningún HCN. El descenso en el rendimiento del acrilonitrilo fué de 3.4%.

5 EJEMPLO 10^a: Las condiciones de reacción fueron las mismas que en el ejemplo 8, excepto que fué introducida acroleína en la proporción de 0.163 mol/hor. juntamente con amoníaco y aire. Sin un lavador alcalino, el producto consistía en acrilonitrilo (0.126 mol/hor, 77.3% rendim) acroleína (0.0010 mol/hor) y HCN (0.003 mol/hor).

10 Después que se introdujo en el circuito un lavador conteniendo solución acuosa de carbonato de sodio 10%, el producto fué: acrilonitrilo (0.117 mol/hor; 71.8% rendim) y HCN (0.0006 mol/hor) pero ninguna acroleína. El descenso en el rendimiento de acrilonitrilo fué de 5.5%.

15 EJEMPLO 11^a: Las condiciones de reacción fueron las mismas que en el ejemplo 10, excepto que la temperatura de reacción fué de 407°C. Sin ningún lavador el producto consistió en acrilonitrilo (0.124 mol/hor, 76.1% rendim) acroleína (0.002 mol/hor) y HCN (0.0026 mol/hor).

20 Después de haber sido introducido en el circuito un lavador conteniendo solución acuosa de hidróxido de bario al 10%, el producto contenía: acrilonitrilo (0.092 mol/hor, 56.4% rendim) acroleína (0.002 mol/hor) y HCN (0.0003 mol/hor). El descenso en el rendimiento del acrilonitrilo fué de 19.7%.

25 Los productos gaseosos, procedentes de los lavadores, en cada uno de los ejemplos arriba mencionados

206185



7N

fueron pasados a través de los lavadores de agua para
eliminar el acrilonitrilo y el acrilonitrilo acuoso,
fue pasado después dentro de un alambique continuo, donde
un aseptrope de acrilonitrilo/agua junto con otras sustancias
5 de alto punto de ebullición, se toman de la cima del alam-
bique, se condensan y la fase acuosa se devuelve al alam-
bique para ser refluida. De esta manera se aisló acriloni-
trilo saturado de agua casi puro. En el refraccionamiento
subsiguiente fue recuperado más del 98% del acrilonitrilo
10 como acrilonitrilo de calidad polimerizable.

Esta solicitud que corresponde a la presen-
tada en Gran Bretaña el 8 de Noviembre de 1951, bajo el
número 26.202/51, se acoge a los beneficios del artículo
51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva que
se presentan para que sean objeto de esta Patente de In-
vención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1ª. - Un procedimiento para la producción
de nitrilos no saturados, sustancialmente puros, por reac-
ción en la fase de vapor de aldehidos no saturados, tales
como acroleina o metacroleina o sustancias que dan origen



206185

5 a tales aldehidos no saturados bajo las condiciones de la reaccion, a altas temperaturas en presencia de amoniaco oxigeno molecular y un catalizador, gracias a lo cual se obtiene un producto de reaccion conteniendo el deseado nitrilo no saturado, juntamente con aldehido sin reaccionar y acido cianhidrico como impurezas, y que comprende tratar el producto de la reaccion con un reactivo como el aqui definido para separar una de las antes citadas impurezas en sustancia completamente y despues, fraccionar el producto de reaccion para recuperar el nitrilo no saturado.

10 22. - Un procedimiento como en la reivindicacion 1, en el que el producto de reaccion gaseoso es tratado con un carbonato metalico alcalino, un cianuro metalico alcalino, un oxido metalico alcalinoterreo o un hidroxido metalico alcalinoterreo.

15 32. - Un procedimiento como en la reivindicacion 1, en el que el producto de reaccion gaseoso es tratado con un hidroxido metalico alcalino.

20 42. - Un procedimiento como en la reivindicacion 3, en el que el hidroxido metalico alcalino se halla en la forma de solucion acuosa concentrada.

25 52. - Un procedimiento como en las reivindicaciones 3 ó 4, en el que la solucion acuosa del hidroxido metalico alcalino se pone en contacto, una vez tan solo, con la mezcla de reaccion gaseosa.

62. - Un procedimiento como en cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que se recupera

- 7 NOV 1952
7 NOV. 1952
6

206185

el nitrilo no saturado, a partir del producto de reacción tratado por el álcali, mediante extracción con un disolvente.

5 7º. - Un procedimiento como en la reivindicación 6, en el que el disolvente es agua, la solución acuosa del nitrilo no saturado se destila para dar un destilado bruto, el cual se destila a su vez después, fraccionadamente, para recuperar el nitrilo no saturado, sustancialmente puro.

10 8º. - Un procedimiento para la fabricación de compuestos orgánicos nitrogenados.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de quince hojas escritas por una sola cara.

Madrid, - 7 NOV. 1952

P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder,
Alb. de Elzaburu