



263690

30 DIC.

263690

MEMORIA DESCRIPTIVA  
de una Patente de Invención a nombre de:  
KNAPSACK-GRIESHEIM AKTIENGESELLSCHAFT, de  
nacionalidad alemana, domiciliada en KNAP-  
SACK bei Köln (Alemania); por: "PROCEDI-  
MIENTO PARA LA ELABORACION DE NITRILOS NO  
SATURADOS".-

... ..

El presente invento se refiere a un procedimiento  
para la elaboración de nitrilos no saturados a partir de ole-  
finas por reacción con aire y amoniaco en catalizadores.

5 Se conocen ya procedimientos, por ejemplo el de  
transformar propilenos en nitrilo acrílico por reacción ca-  
talítica con oxígeno o aire y amoniaco en la fase gaseosa.  
En un grupo de estos procedimientos, al propileno se le hace  
reaccionar primero en un catalizador con oxígeno o aire, con-  
virtiéndose en acroleína. En una segunda fase del procedimien-  
10 to, reacciona laacroleína con más oxígeno o aire y con amonia-  
co, y se transforma en nitrilo acrílico. Para esta segunda  
fase se emplean de preferencia contactos que contienen  $MoO_3$ .



263690

30 Días

15 El inconveniente de este procedimiento ya conocido consiste en que la acroleína forma con el amoniaco subproductos, preferentemente derivados de piridina, tales como  $\beta$ -pico-  
lina. Además, la acroleína ofrece ahí dificultades a causa de la polimerización.

20 En otro procedimiento asimismo conocido, el propi-  
leno es transformado en nitrilo acrílico por adición simul-  
tánea de oxígeno ó aire y amoniaco, en donde se vuelve a  
hacer uso de un contacto conteniendo  $\text{MoO}_3$  que, por otra  
parte, suministra acroleína con un defecto de amoniaco o  
completamente sin amoniaco. Así, en este procedimiento tam-  
bien hay que considerar la acroleína como el producto in-  
25 termedio primeramente formado. Un inconveniente de este pro-  
cedimiento estriba, por lo tanto, en que la acroleína que  
se forma con distinta concentración según sea la cantidad  
de amoniaco agregada, puede dar lugar a obstrucciones por  
polimerización. Otro inconveniente de este conocido proce-  
30 dimiento es que, junto al nitrilo acrílico, se forma todavía  
una cantidad considerable de áce-tonitrilo que, después, hay  
que separar del nitrilo acrílico. Por último, como otro in-  
conveniente de este procedimiento, en el transcurso del tiempo  
sale del catalizador el valioso  $\text{MoO}_3$  debido a su volatilidad,  
35 y pierde así actividad.

Ahora se ha descubierto sorprendentemente que también es posible realizar en catalizadores exentos de  $\text{MoO}_3$ , con buen rendimiento, una transformación de propileno con oxígeno o aire y amoniaco en una sola fase. Una ventaja



26369080 DIT

40 del procedimiento sugerido por el invento estriba en que, in-  
dependientemente de la relación amoniaco: propileno, no se  
forma prácticamente nada de acroleína y, que, por lo mismo,  
disminuye el peligro de la polimerización. Pero en los cata-  
lizadores empleados según el invento, tampoco se forma nada de  
45 acroleína incluso sin ninguna adición de amoniaco, a partir  
de una mezcla de propileno-oxígeno o propileno-aire. Por lo  
tanto la acroleína no hay que considerarla como un producto  
intermedio en el procedimiento del presente invento. Es más  
bien concebible que el ataque primario por oxidación se pro-  
duce en el amoniaco, y no en el propileno. El producto de la  
50 oxidación, posiblemente formado con carácter intermedio, del  
amoniaco puede reaccionar entonces directamente con el propileno.  
No obstante el mecanismo de la reacción tiene sólo una impor-  
tancia secundaria para la aplicación técnica y económica del  
55 procedimiento.

Otra ventaja más del procedimiento según el invento  
consiste en que junto al deseado nitrilo acrílico, sólo se forma  
una cantidad insignificante de acetonitrilo, cuya separación  
del nitrilo acrílico no ofrece ninguna dificultad. La canti-  
60 dad de acetonitrilo que se forma es inferior al 3%, referido a  
la cantidad resultante de nitrilo acrílico. Por último, puede  
considerarse como una ventaja más del procedimiento, el hecho  
de que no se hace uso del costoso  $\text{MoO}_3$  el cual, en las con-  
diciones de reacción que se emplean podría, de otro modo, des-  
prenderse fácilmente del contacto.  
65

En el procedimiento para la elaboración de nitrilos  
no saturados a partir de olefinas por reacción con aire y  
amoniaco en catalizadores, según el presente invento se trata



263690

30 Dic 64

70

75

80

85

90

95

el hidrocarburo olefínico, eventualmente después de la adición de vapor de agua, con aire y/u oxígeno así como con amoniaco a alta temperatura, en presencia de un catalizador de la composición general  $Me_a Bi_b P_c O_d$ , en donde a, b, c y d representan el número pertinente de átomos, pudiendo ser  $a = 1$ ,  $b = 0$  hasta 10,5,  $c = 0$  hasta 3,5 y  $d = 1$  hasta 26, mientras que Me representa por lo menos un metal del 1er periodo de transición del sistema periodico de los elementos. En el contacto en que se basa este procedimiento se trata, por consiguiente de mezclas de óxidos a base de los metales del 1er periodo de transición, es decir que como Me se emplean en particular, los elementos Fe, ó también, Co, Ni, V, Mn ó Cr. Por lo tanto los metales del 1er periodo de transición del 8º grupo secundario se han evidenciado como particularmente ventajosos, sobre todo el óxido férrico, el cual se puede usar ventajosamente junto con óxido de bismuto como mezcla binaria o bajo adición simultánea de uno o varios de otros óxidos de la clase citada. Los metales del 1er periodo de transición así como bismuto y fósforo, existen en forma de sus óxidos en el catalizador. Así los contactos pueden contener pequeñas cantidades de anhídrido fosfórico, si bien la aplicación del procedimiento sugerido por el invento no está restringida a los contactos que contienen  $P_2O_5$ . La adición de demasiado  $P_2O_5$  puede repercutir desfavorablemente sobre el rendimiento. Para llegar a la relación de peso de los respectivos elementos en el contacto es necesario multiplicar las magnitudes representadas por a, b, c y d por el pertinente peso atómico.



263690

30

100

El catalizador sugerido por el invento es ventajosamente aplicado sobre una sustancia portadora. Como particularmente ventajoso se ha evidenciado el empleo de ácido silícico como sustancia portadora. El ácido silícico puede emplearse en cualquier forma deseada, por ejemplo como solución coloidal juntamente con las soluciones de las sales metálicas, o en forma troceada, previamente secada, o también sinterizada.

105

Se ha reconocido que la selectividad de estos contactos mejora mediante la adición de óxido de bismuto, por lo cual resulta particularmente ventajoso el empleo de mezclas de óxidos de los metales del 1er período de transición por una parte y, de óxido de bismuto, por otra. Sin embargo, la relación molar de los correspondientes elementos de transición: bismuto puede oscilar dentro de amplios límites. Así, el catalizador puede contener entre 0 y 80% molar aproximadamente de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , en donde este % molar está referido a la masa catalizadora libre de sustancia portadora. Estos catalizadores fueron ya empleados con éxito. Según muestran estos datos, el procedimiento sugerido por el invento no está, sin embargo restringido al empleo de contactos conteniendo bismuto.

110

115

120

Para preparar el catalizador del invento, a una solución acuosa de las correspondientes sales metálicas y, eventualmente ácido fosfórico, se agrega por ejemplo el gel de sílice como material portador, se evapora a sequedad y por último se calcina el residuo a alta temperatura. Como sales metálicas se usan sobre todo los nitratos correspon-



26369030 D.M.

125

dientes, eventualmente en solución nítrica, o las sales amónicas. Se introduce el ácido silícico en forma coloidal, o bien el gel de sílice como material portador en forma de trozos con un diámetro, de preferencia, de 2 a 4 mm aproximadamente. La masa catalizadora se calcina a temperaturas de unos 300° a 1100°C, de preferencia a unos 400° hasta 600°C. A continuación se activa el catalizador por calentamiento en una corriente de aire-amoniaco, en donde la mezcla de aire-amoniaco contiene aproximadamente 10 a 20% en volumen de amoniaco y la temperatura de activación vuelve a corresponder aproximadamente con la temperatura de calcinación.

130

135

El catalizador sugerido por el invento puede ser empleado en forma concentrada. Pero como se ha dicho también, se le puede aplicar ventajosamente sobre una sustancia portadora en cuyo caso, en lugar de gel de sílice (ácido silícico) se pueden emplear también otros materiales inertes, tales como, por ejemplo, carburo de silicio, óxido de aluminio, piedra pómez o cosa parecida, o mezclas de estas sustancias como material de soporte para el catalizador. En lugar de la forma descrita de aplicación de las correspondientes combinaciones de acción catalítica sobre la sustancia portadora por ejemplo, por impregnación de la misma con una solución acuosa de estas combinaciones -, se puede emplear también cualquier otro método ya conocido y deseado para la aplicación sobre el material de soporte.

140

145

150

Durante la reacción del hidrocarburo olefínico en la mezcla con aire y/u oxígeno así como con amoniaco en el catalizador, se mantienen temperaturas entre unos



263630

155

250° y 600°C, y presiones aproximadamente entre 0,1 y 10 atm. abs., y la elección de la velocidad de circulación y del tiempo de permanencia de la mezcla gaseosa en el contacto influye en la posición del pertinente grado óptimo de temperatura. La presión en el reactor no es particularmente decisiva para el procedimiento. De ordinario se trabaja con presión normal o con pequeña sobrepresión hasta unas 3 atm. abs. y de forma particularmente ventajosa, a temperaturas entre unos 375° y 550°C.

160

El tiempo de permanencia de la mezcla de olefina-aire-amoniaco a través del catalizador oscila, por último, entre unos 0,05 y 50 segundos, de preferencia, entre unos 0,2 y 20 segundos.

165

Las relaciones cuantitativas recíprocas de los gases no son particularmente decisivas, ya que incluso trabajan do, con defecto de amoniaco, tampoco aparece nada de acroleína. Una relación volumétrica de hidrocarburo olefínico: amoniaco: aire aproximadamente de 1: 1: 7,5 se ha evidenciado como favorable.

170

A los gases reaccionantes se les puede haber agregado cantidades variables de gases inertes. Así, según el invento, se puede trabajar en presencia de diluyentes o de gases inertes tales como, por ejemplo, vapor de agua, anhídrido carbónico o nitrógeno. De este modo se consigue una distribución lo más uniforme posible de la temperatura en el reactor y se evita la desagradable formación de zonas sobrecalentadas. La cantidad de gas inerte necesaria para ello es influida

175



263690

180 fuertemente por la clase y forma del reactor y del espesor de capa del contacto, y depende de estos factores.

El catalizador según el invento puede ir colocado como contacto sólido o como masa móvil, por ejemplo como lecho de turbulencia o fluido.

185 En el procedimiento del presente invento se emplea propileno para la elaboración de nitrilo acrílico. Pero también se puede obtener por ejemplo nitrilo-metacrílico o cosa parecida a partir de isobutileno, etc. En general sigue conservándose la cadena de carbono; pero bajo unas condiciones de trabajo particularmente enérgicas se puede formar también un nitrilo con una cadena más corta, por ejemplo, nitrilo acrílico, a partir de isobutileno. Los siguientes ejemplos 1 a 5 se refieren a la preparación del catalizador sugerido por el invento:

Ejemplo 1:

195 73g de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  se disuelven en  $50 \text{ cm}^3$  de  $\text{H}_2\text{O}$  +  $5 \text{ cm}^3$   $\text{HNO}_3$  concentrado (solución I).  $61 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  se disuelven en  $100 \text{ cm}^3$  de  $\text{H}_2\text{O}$  (solución II). Se reúnen las soluciones I y II y se las mezcla con  $2,5 \text{ cm}^3$  de ácido fosfórico al 85%. En la solución se introducen 200 g de gel de sílice en trozos de un diámetro de 2 a 4 mm. La mezcla se evapora totalmente a sequedad. Al contacto formado de esta manera se le seca durante 12 horas a  $110^\circ\text{C}$ , y a continuación se le calcina durante 10 a 20 horas en corriente de aire a unos  $500^\circ\text{C}$ . Seguidamente se mezcla con el aire un 10 al

200



26 3690

205 20% en volumen de amoníaco y se sigue calentando durante 2 a  
5 horas, con lo cual el contacto queda activado. Este con-  
tiene aproximadamente 14,2% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 4,9% en peso  
de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y 1% en peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , el resto  $\text{SiO}_2$ . Esto, sin  
210 tener en cuenta el ácido silícico como material de soporte  
corresponde a una composición de contacto del 44,5% molar  
de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 44,5% molar de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y 11,0% molar de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Ejemplo 2.

215 242 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  se disuelven en 400  $\text{cm}^3$   
de  $\text{H}_2\text{O}$  agregando al mismo tiempo 2,5  $\text{cm}^3$  de ácido fosfórico  
al 85%. En la solución se introducen 200 g de gel de síli-  
ce entrozos con un diámetro de 2 a 4 mm. Se evapora la mez-  
cla a sequedad. Se sigue tratando el contacto tal como se  
explica en el ejemplo 1. El contacto terminado contiene apro-  
ximadamente 19,3% en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y 1%, en peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  
220 el resto  $\text{SiO}_2$ . Sin tener en cuenta el ácido silícico como  
material de soporte, esto corresponde a una composición  
de contacto del 94,5% molar de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y 5,5% molar de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Ejemplo 3.

225 73 g de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  se disuelven en 50  $\text{cm}^3$   
de  $\text{H}_2\text{O}$  + 5  $\text{cm}^3$  de  $\text{HNO}_3$  concentrado (solución I). 44 g de  $\text{Ni}$   
( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O se disuelven en 100  $\text{cm}^3$  de  $\text{H}_2\text{O}$  (solución II).  
Las soluciones I y II se reúnen y se mezclan con 2,5  $\text{cm}^3$  de  
ácido fosfórico al 85%. En la solución se introducen 200 g  
de gel de sílico en trozos y la mezcla se evapora totalmente  
230 a sequedad. El tratamiento posterior del contacto se hace



263690

3080

235

como se explica en el ejemplo 1. El contacto terminado contiene aproximadamente 14,1% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 4,5 % en peso de  $\text{NiO}$  y 1,0% en peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , el resto  $\text{SiO}_2$ . Esto, sin tener en cuenta el ácido silícico, corresponde a una composición de contacto del 61,5% molar de  $\text{NiO}$ , 31,0% molar  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y 7,5 molar de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Ejemplo 4

240

73 g de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  se disuelven en 50  $\text{cm}^3$  de  $\text{H}_2\text{O} + 5 \text{ cm}^3$  de  $\text{HNO}_3$  concentrado (solución I). 61 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$  se disuelven en 100  $\text{cm}^3$  de  $\text{H}_2\text{O}$  (solución II), 4,25 g de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  se disuelven en 100  $\text{cm}^3$  de  $\text{H}_2\text{O}$  (solución III). se reúnen las soluciones I, II y III, y agregando simultáneamente 2,5  $\text{cm}^3$  de ácido fosfórico al 85% y 200 g de gel de sílice en trozos, se evaporan a sequedad. El contacto se sigue tratando tal como se explica en el ejemplar I. El contacto terminado contiene aproximadamente 13,9% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 4,8% en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1,3% en peso de  $\text{V}_2\text{O}_5$  y 1,0% en peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$  el resto  $\text{SiO}_2$ . Esto sin tener en cuenta el ácido silícico, corresponde a una composición de contacto del 40,0% molar de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 40,0% molar de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 10,0% molar de  $\text{V}_2\text{O}_5$  y 10,0% molar de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

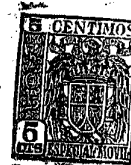
245

250

Ejemplo 5

255

Se preparó un contacto como el que se describe en el ejemplo 1, pero sin adición de ácido fosfórico. El contacto terminado, sin tener en cuenta el ácido silícico como material de soporte tenía una composición del 50,0% molar de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y 50,0% molar de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .



26369050 DIC.

Los restantes ejemplos 6 a 8 describen el método de la preparación de nitrilo acrílico a partir de propileno, aire y amoníaco, haciendo uso de los catalizadores preparados según el invento.

260

Ejemplo 6

Unos 200 cm<sup>3</sup> del contacto descrito en el ejemplo 1 se echan en un reactor de oxidación. Se introduce una mezcla de 116 litros de aire, 15,5 litros de propileno, 15,5 litros de amoníaco y 55 litros de vapor de agua por hora. La temperatura se varia tal como se aprecia en la siguiente tabla.

265

Temperatura en el reactor	Rendimiento referido al propileno transformado	
	Nitrilo acrílico	Acetonitrilo

270

400°C	69%	1,5%
425°C	62%	1,4%
450°C	53%	1,4%

Ejemplo 7

Unos 200 cm<sup>3</sup> del contacto descrito en el ejemplo 1 se echan en un reactor de oxidación. Con una temperatura de 450°C en el reactor se introducen 116 litros de aire, 15,5 litros de propileno y 55 litros de vapor de agua por hora. La cantidad de amoníaco se varia en la forma que se aprecia en la siguiente Tabla.

275

280





3690

310

general  $Me_a Bi_b P_c O_d$ , en donde a, b, c y d representan el número pertinente de átomos, pudiendo ser  $a = 1$ ,  $b = 0$  hasta 10,5,  $c = 0$  hasta 3,5 y  $d = 1$  hasta 26, en tanto que Me representa por lo menos un metal del 1er periodo de transición del sistema periódico de los elementos.

315

2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque como Me se emplean, en particular, los elementos Fe o también Co, Ni, V, Mn ó Cr.

320

3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque los metales del 1er periodo de transición, así como bismuto y fósforo, se presentan en forma de sus óxidos en el catalizador.

325

4.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el catalizador es aplicado a una sustancia de soporte.

330

5.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque se emplea ácido silícico como sustancia de soporte:

6.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el catalizador contiene entre 0 y 80% molar aproximadamente de  $Bi_2O_3$ , en donde este % molar está referido a la masa de catalizador libre de soporte.

7.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque para la preparación



263690

del catalizador a la solución acuosa de las correspondientes sales metálicas y, eventualmente ácido fosfórico, se agrega por ejemplo gel de sílice como material de soporte, se le evapota a sequedad y el residuo se calcina a alta temperatura:

8.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque como sales metálicas se emplean los correspondientes nitratos, eventualmente en solución nítrica, o las sales amónicas.

9.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque se emplea el ácido silícico en forma coloidal, o bien el gel de sílice como material de soporte en forma troceada con un diámetro, de preferencia, de unos 2 a 4 mm.

10.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque la masa catalizadora se calcina a temperaturas de unos 300° hasta 1.100°C, de preferencia a unos 400° hasta 600°C.

11.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el catalizador es activado seguidamente por calentamiento en una corriente de aire-amoniaco.

12.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque la mezcla de aire-amoniaco contiene aproximadamente 10 a 20% en volumen de amoniaco.



2636900

360 13.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque la temperatura de activación corresponde aproximadamente a la temperatura de calcinación.

365 14.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque en lugar de gel de sílice (ácido silícico) se emplean otros materiales inertes tales como, por ejemplo carburo de silicio, óxido de aluminio, piedra pómez o cosa parecida, o mezclas de estas sustancias como material de soporte para el catalizador.

370 15.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque durante la reacción se mantienen las temperaturas entre unos 250° y 600°C y, las presiones, entre unas 0,1 atm. abs. y 10 atms.abs.

16.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque se trabaja con presión normal o con ligera sobrepresión hasta unas 3 atm.abs. y a temperaturas entre unos 375 y 550°C.

375 17.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el tiempo de permanencia de la mezcla de olefina-aire-amoniaco a través del catalizador oscila entre unos 0,05 y 50 segundos, de preferencia entre unos 0,2 hasta 20 segundos.

380 18.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque la relación volumétrica de hidrocarburo olefínico : amoniaco : aire es aproximadamente de 1 : 1 : 7,5.



30 DIC

385

19.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque se trabaja en presencia de diluyentes o gases inertes tales como, por ejemplo, vapor de agua, anhídrido carbonico o nitrógeno.

390

20.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque se trabaja con contacto sólido o con masa de contacto móvil en el lecho de turbulencia o fluido.

395

21.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque para la elaboración de nitrilo-acrilico se emplea propileno.

22.- PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACION DE NITRILOS NO SATURADOS.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 de Diciembre de 1960,

*Claudio*