



281 260

281 260

M E M O R I A D E S C R I P T I V A
de una Patente de Invención a nombre de:
KNAPSACK-GRIESHEIM AKTIENGESELLSCHAFT, de
nacionalidad alemana, domiciliada en
KNAPSACK BEI KOLN (Alemania); por: "PROCE
DIMIENTO PARA EL APROVECHAMIENTO DE ACETO
NITRILLO, EN PARTICULAR EL QUE RESULTA CO
MO SUBPRODUCTO DE LA FABRICACION DEL NITRI
LO ACRILICO"

=====

Se conocen ya, por ejemplo, de la memoria de patente US
2.481.826, procedimientos para la fabricación, principalmente de
nitrilo acrílico a partir de propileno o de otras olefinas inferior
res y amoníaco, en los que como subproductos se obtienen sobre to
5 do, acetonitrilo y ácido cianhídrico. Como quiera que el ácido cian
hídrico tiene un buen aprovechamiento técnico, su formación
no representa ninguna merma de rendimiento.

En cambio, el acetonitrilo no tiene hasta ahora práctica
mente ninguna utilización técnica y su aparición es, por lo tanto,
10 indeseable. Según sea la composición del contacto utilizado para la



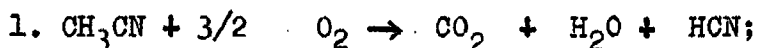
fabricación del nitrilo acrílico, se forma entre un 2 y 20%, de preferencia entre 2 y 10% de acetonitrilo, referido al propileno u olefina transformado.

15 Como contactos se conocen los siguientes metales u óxi-
dos metálicos, individualmente o mezclados: torio, molibdeno, va-
nadio, estaño, cromo, volframio, cobalto, hierro, manganeso, níquel,
cobre, bismuto, etc. Estos catalizadores suelen utilizarse de ordi-
nario sobre materiales de soporte, tales como óxido de aluminio,
20 gel silícico, piedra pómez. Es también ventajosa una adición de
ácido fosfórico. Las temperaturas de reacción oscilan entre unos
300° y 550°C y, las presiones, entre unas 0,1 y 10 atm.abs. El
tiempo de permanencia de la mezcla de olefina-aire-amoniaco sobre
el catalizador oscila entre aproximadamente 0,05 y 50 segundos
preferentemente entre aproximadamente 0,2 y 20 segundos. La rela-
25 ción (molar) por unidad de volumen de los agentes reaccionantes
puede variar dentro de amplios límites. Puede emplearse, por ejem-
plo, 1 a 10 moles de amoniaco, 1 a 40 moles de oxígeno, de preferen-
cia en forma de aire, y aproximadamente 5 moles de vapor de agua
por mol de olefina. Se puede trabajar en el contacto de lecho sólido
30 do o, con masa de contacto móvil, en el lecho ciclónico o fluidiza-
do.

Se ha descubierto ahora que los metales catalizadores
anteriormente enumerados, con los cuales puede realizarse la trans-
formación de olefina, amoniaco y oxígeno en nitrilo acrílico, son
35 también apropiados para acelerar la transformación de acetonitrilo
en ácido cianhídrico en presencia de aire. A este fin se hace pasar
la mezcla de aire y aproximadamente 1 % en volumen de acetonitrilo
en forma de vapor, al que se había separado del nitrilo acrílico,
con una velocidad de unos 80 a 130 cm/seg por un reactor de lecho



40 ciclónico que está cargado de polvo catalizador de un tamaño de
grano de 0,1 a 0,2 mm. El reactor es calentado ahí hasta la tempe-
ratura típica de reacción para el pertinente contacto, de 300°
hasta 550°C. En el gas de reacción que sale del reactor, el ácido
cianhídrico producido existe junto a acetonitrilo que no ha reaccio-
45 nado, Sin embargo, una parte del acetonitrilo se ha quemado en for-
ma de anhídrido carbónico. De esta manera se puede obtener aproxima-
damente el 50 al 70% de la cantidad estequiométricamente posible de
ácido cianhídrico del acetonitrilo, conforme a la ecuación



50 pero esto significa que se transforma en ácido cianhídrico sólo el
25 al 35% del carbono existente en el acetonitrilo.

Pero sorprendentemente ha resultado además que el aceto-
nitrilo puede transformarse en ácido cianhídrico con mucho mayor ren-
dimiento, referido al carbono que contiene el acetonitrilo, y de
55 una manera mucho más económica, si se hace reaccionar el acetoni-
trilo en una mezcla que contenga amoniaco y aire, de preferencia, por
ejemplo, una de propileno, aire, amoniaco y, eventualmente, vapor de
agua, o sea una mezcla reaccionante que se utiliza para la fabri-
cación de nitrilo acrílico. En consecuencia, el procedimiento sugere-
60 rido por el invento es particularmente económico si el acetonitrilo
que se forma en cada pasada es separado del nitrilo acrílico y áci-
do cianhídrico, y en circuito continuo se le vuelve a llevar al pro-
ceso, es decir, se le agrega a la mezcla gaseosa reciente compuesta
de olefina, aire, amoniaco y vapor de agua y se la conduce a través
65 del reactor cargado de catalizador. Con esto se transforma una par-
te del acetonitrilo en ácido cianhídrico, con un elevado rendimien-
to, referido al carbono contenido; el acetonitrilo que no ha reaccio-



nado es conducido continuamente al proceso cíclico.

La reacción se desarrolla según la ecuación



El rendimiento se puede determinar de la siguiente manera:

I) Se determinan las cantidades molares de acetonitrilo (AN I) y de ácido cianhídrico (HCN I) que resultan de la reacción de una mezcla de olefina, preferentemente propileno, amoniacó y vapor de agua en el contacto

75

II) A la misma mezcla que se menciona en I) se le agrega desde un principio, además, acetonitrilo (AN). En el análisis del gas de escape de la reacción aparecen ahora grandes cantidades molares de acetonitrilo (AN II) y de ácido cianhídrico (HCN II).

80

III) Del total existente de
(AN + AN I) moles acetonitrilo se transforman, pues,
(AN + AN I - AN II) moles en
(HCN II - HCN I) moles de ácido cianhídrico.

85

El rendimiento C en ácido cianhídrico, referido al acetonitrilo transformado, se calcula, por consiguiente, en:

$$\text{Rendimiento C HCN} = \frac{\text{moles HCN II} - \text{moles HCN I}}{2 (\text{moles AN} + \text{moles AN I} - \text{moles AN II})} \cdot 100\%$$

90

En los ensayos calculados y realizados de esta manera se obtienen rendimiento C de ácido cianhídrico hasta del 90%.

Según este resultado, el cual se basa en la ecuación 2, la transformación en ácido cianhídrico no solo afecta, sorprendentemente, al grupo CN, sino también al grupo CH₃ del acetonitrilo.



95 La singular ventaja que tiene el procedimiento del tras-
paso de acetonitrilo a ácido cianhídrico, es la posibilidad de poder
utilizar contactos más económicos para la reacción de la transfor-
mación de propileno, amoniaco y aire en nitrilo acrílico, Los con-
tactos no tienen ya que ser seleccionados especialmente de acuerdo
100 con el punto de vista de una reducida formación de acetonitrilo
sino que más bien pueden usarse contactos de fabricación barata y
que tienen buena resistencia a la abrasión así como una actividad
uniforme, aún cuando, en principio, suministran un rendimiento algo
mayor en acetonitrilo.

105 Con un retorno adecuado, se tiene la posibilidad con el
presente procedimiento de traspasar el acetonitrilo formado primera-
mente en ácido cianhídrico económicamente deseable. Para ello se
reune convenientemente el acetonitrilo con propileno, amoniaco y
aire, de modo que en el mismo contacto se lleve a cabo, tanto la trans-
formación de acetonitrilo en ácido cianhídrico, como la reacción de
110 propileno, amoniaco y aire en nitrilo acrílico. Pero también es
posible realizar la transformación de acetonitrilo en ácido cianhí-
drico en un recinto de reacción independiente de la reacción principal
o sea en ausencia de olefina.

115 En particular, el invento concierne a un procedimiento pa-
ra el aprovechamiento de acetonitrilo, el cual está caracterizado
porque el acetonitrilo es transformado en ácido cianhídrico en pre-
sencia de oxígeno, por ejemplo en forma de aire, y eventualmente en
presencia de vapor de agua, en un contacto de composición idéntica
o parecida a la que se emplea para la fabricación de nitrilo acrílico
120 a partir de olefina, amoniaco y aire.

Por ejemplo, se hace reaccionar en el contacto una mezcla
gaseosa de aire y aproximadamente 1% en volumen de acetonitrilo eva-
porado, a temperaturas que oscilan entre 300° y 550°C, de preferen-



281260

cia 460°C.

125 Pero también se puede transformar acetonitrilo en ácido cianhídrico en presencia de aire y amoniaco o gases conteniéndolo amoniaco y, eventualmente vapor de agua, en el contacto.

130 Por ejemplo se puede utilizar el acetonitrilo resultante como subproducto en un contacto después de la fabricación de nitrilo acrílico a partir de olefinas, por ejemplo propileno, con amoniaco, aire y, en caso dado vapor de agua, después de la conocida separación de los subproductos, en particular nitrilo acrílico y ácido cianhídrico. El acetonitrilo se puede extraer y separar, por ejemplo, de forma en sí conocida con agua desde una
135 mezcla en forma de vapor de acetonitrilo, nitrilo acrílico y ácido cianhídrico.

Es particularmente ventajoso devolver el acetonitrilo separado de modo continuo en el circuito al proceso para fabricación de nitrilo acrílico, y de este modo, a temperaturas de unos
140 300°C hasta 550°C, transformarlo en ácido cianhídrico en el contacto en presencia de olefina, de preferencia propileno, aire, amoniaco y, eventualmente, vapor de agua.

Según el invento, la mezcla gaseosa puede contener aproximadamente 0,05 a 10 % en volumen, de preferencia 0,3 a 3 % en
145 volumen, de acetonitrilo.

El contacto puede contener los siguientes metales o sus óxidos, individualmente o mezclados:

Th, Mo, V, Sn, Cr, W, Co, De, Mn, Ni, Cu, Bi, Ti, Zn, Cd, Ag, Au, Pb, Nb, Ta, U, Ce, etc. y, en caso dado, fósforo.

150 El contacto puede llevar, además, un material de soporte, por ejemplo gel de sílice, óxido de aluminio, fosfato de aluminio, fosfato bórico, piedra pómez o similares.



281260

Ejemplo 1

155 Un contacto utilizable para el presente procedimiento se prepara de la siguiente manera:

160 Se reunen 730 cm³ de una solución de ferrinitrato con un total de 365 g de Fe (NO₃)₃ · 9H₂O, 438 cm³ de una solución de nitrato de bismuto con un total de 438 g Bi (NO₃)₃ y 416 cm³ de una solución de molibdato amónico con un total de 208 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O juntamente y, después de la adición de 10 cm³ de ácido fosfórico al 85% se incorporan 4900 g de ácido silícico coloidal, acuoso al 14%. Se concentra la mezcla a sequedad. El residuo se calienta durante 24 horas a 150°C y, 16 horas a 500°C. Después del enfriamiento se muele el contacto hasta una granulometría de 0,2 a 0,3 mm, y se criba.

165

Ejemplo 2

3,5 litros del contacto descrito en el ejemplo 1 se echan en un tubo de reacción de 5 cm de diámetro y 7 m de largo, colocado verticalmente, en cuyo extremo superior se encuentra un dispositivo para la separación y retorno del polvo catalizador levantado. En el tubo se introducen desde abajo 1450 NL de aire con 46 g/h = 1,12 mol/h de acetonitrilo evaporado en él, y 850 NL/h de vapor de agua. La temperatura del tubo es de 460°C.

170

Se transforma el 76,9% del acetonitrilo introducido. De 100 moles de acetonitrilo transformado se forman 59,6 moles de ácido cianhídrico, es decir, el rendimiento C es del 29,8%.

175

Ejemplo 3

180 En el reactor descrito en el ejemplo 2 se introduce una mezcla de

- 1720 NL/h de aire
- 175 NL/h de propileno
- 175 NL/h de amoniaco
- 850 NL/h de vapor de agua.



y al mismo tiempo se conserva el recinto de reacción en 460°C.

185 Además de nitrilo acrílico, CO₂, CO, N₂ y O₂ en exceso, existen en el gas de la reacción 0,38 mol/h de acetonitrilo y 1,45 mol/h de ácido cianhídrico.

Ejemplo 4

190 Ahora, conservando la composición gaseosa descrita en el ejemplo 3, se introduce todavía acetonitrilo en el reactor. El gas de entrada es de la siguiente mezcla:

1720 NL/h de aire

175 NL/h de propileno

175 NL/h de amoniaco

195 850 NL/h de vapor de agua

175 NL/h = 0,78 mol/h de acetonitrilo

La mezcla gaseosa que sale del reactor contiene:

Nitrilo acrílico en la misma cantidad que en el ejemplo 3, y también CO₂, CO, N₂ y O₂ en exceso y además

200 0,565 mol/h de acetonitrilo

y 2,48 mol/h de ácido cianhídrico.

205 Comparado con el ejemplo 3, en el ejemplo 4 se han formado adicionalmente $2,48 - 1,45 = 1,03$ mol/h de ácido cianhídrico. Para ello se utilizaron $0,78 + 0,38 - 0,565 = 0,595$ mol/h de acetonitrilo. El rendimiento C en ácido cianhídrico, referido al acetonitrilo transformado, asciende por lo tanto a

$$\frac{2,48 - 1,45}{2 (0,78 + 0,38 - 0,565)} \cdot 100 = 86,5\%$$

NOTA

210 Se reivindica como nuevo y de propia invención



281260

215 1.- Procedimiento para el aprovechamiento de acetonitrilo en particular el que resulta como subproducto de la fabricación del nitrilo acrílico, caracterizado porque el acetonitrilo es traspasado a ácido cianhídrico en presencia de oxígeno, por ejemplo, en forma de aire y, eventualmente, en presencia de vapor de agua, en un contacto de composición idéntica o parecida a la que se emplea corrientemente para la fabricación de nitrilo acrílico a partir de olefinas, amoniaco, aire .

220 2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque en el contacto se transforma en ácido cianhídrico una mezcla gaseosa de aire y acetonitrilo evaporado, a temperaturas entre unos 300°C y 550°C, de preferencia 460°C.

225 3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el acetonitrilo se traspasa en el contacto a ácido cianhídrico en presencia de aire y amoniaco o gases conteniendo amoniaco y eventualmente vapor de agua.

230 4.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque se utiliza el acetonitrilo que resulta como subproducto en un contacto durante la fabricación de nitrilo acrílico a partir de olefinas, por ejemplo propileno, con amoniaco aire y eventualmente vapor de agua, después de la conocida separación de los productos acompañantes, en particular nitrilo acrílico y ácido cianhídrico.

235 5.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el acetonitrilo separado es conducido de vuelta en régimen continuo en el circuito al proceso para la fabricación de nitrilo acrílico, y de este modo es transformado en ácido cianhídrico en el contacto a temperaturas de unos 300°C hasta 550°C en presencia de olefinas, de preferencia propileno,

281260



240 así como aire, amoniaco y eventualmente vapor de agua.

6.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el contacto contiene los siguientes metales o sus óxidos, individualmente o mezclados:

245 Th, Mo, V, Sn, Cr, W, Co, Fe, Mn, Ni, Cu, Bi, Ti, Zn, Cd, Ag, Au, Pb, Nb, Ta, U, Ce, etc y eventualmente fósforo.

7.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el contacto contiene un material de soporte, por ejemplo gel de sílice, óxido de aluminio, fosfato de aluminio, fosfato bórico, piedra pómez o similares.

250 8.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque la mezcla gaseosa contiene aproximadamente 0,05 hasta 10 % en volumen, de preferencia 0,3 a 3% en volumen, de acetonitrilo.

255 9.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque la mezcla gaseosa se compone de aire, aproximadamente con 1% en volumen de acetonitrilo evaporado.

260 10.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el tiempo de permanencia de la mezcla gaseosa sobre el catalizador oscila entre 0,05 y 50 segundos, de preferencia entre 0,2 y 20 segundos.

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

265 12.- PROCEDIMIENTO PARA EL APROVECHAMIENTO DE ACETONITRILLO EN PARTICULAR EL QUE RESULTA COMO SUBPRODUCTO DE LA FABRICACIÓN DEL NITRILLO ACRILICO.

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

Madrid, *[Signature]* 1962
CARLOS FERNANDEZ BARDELAS
P. P.