



319199

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 3 de Noviembre de 1965, con el nº. 319.199,
en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE STANDARD OIL COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Midland Building, Cleveland, Ohio, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION CATALITICA
DE ALDEHIDOS OLEFINICAMENTE INSATURADOS"

=====

La presente invención se refiere a un perfeccionamiento en el procedimiento para preparar nitrilos o aldehidos olefinicamente insaturados, por reacción de oxígeno, o amoníaco y oxígeno, con una olefina. La presente invención se refiere más particularmente a un perfeccionamiento en la manufactura de un aldehido olefinicamente insaturado, tal como acroleína, por un procedimiento que implica la reacción catalítica, en fase vapor, de oxígeno y propileno, y a un perfeccionamiento en la manufactura de un nitrilo olefinicamente insaturado, tal como acrilonitrilo, por un procedimiento



319199

que implica la reacción catalítica, en fase vapor, de amoniaco, oxígeno y propileno, en una pluralidad o serie de compartimientos o zonas de reacción que se comunican, que contienen un catalizador fluidizado, y en el que el oxígeno se introduce por un punto que está situado al menos un compartimiento o zona de reacción aguas arriba, respecto al compartimiento o zona en la que se introducen los otros reaccionantes. El presente procedimiento se puede efectuar continuamente durante largos periodos de tiempo, sin necesidad de las paradas y regeneración de catalizador generalmente necesarias en tales procedimientos. En el presente procedimiento, el catalizador mantiene su excelente actividad inicial durante largos periodos de tiempo, lo que representa significativos ahorros económicos en escala comercial.

En su aspecto más amplio, el presente procedimiento comprende poner en contacto una mezcla que comprende una monoclefina que tiene de 3 a 4 átomos de carbono, tal como propileno e isobutileno, oxígeno molecular y, opcionalmente, amoniaco, con un catalizador sólido fluidizado, a alta temperatura, a presión atmosférica o próxima a la atmosférica, en una pluralidad de lechos fluidizados semiaislados. El oxígeno molecular se pone siempre en contacto con el catalizador en ausencia de la monoclefina y el amoniaco, en una zona de reacción que está al menos una zona de reacción aguas arriba respecto a y en serie con la zona de reacción.

Los reaccionantes preferidos de la presente invención son una monoclefina que tenga la estructura $\text{CH}_2=\underset{\text{R}}{\text{C}}-\text{CH}_3$, donde R es un miembro seleccionado del grupo que consta de hidrógeno y un radical metilo, tal como propileno o isobuti-



319199

lenc, oxígeno molecular y, opcionalmente, amoniaco, cuando el producto deseado es un aldehido olefinicamente insaturado, tal como acroleína o metacroleína, no se emplea amoniaco en la mezcla de reacción. Por otra parte, cuando el producto deseado es un nitrilo olefinicamente insaturado tal como acrilonitrilo o metacrilonitrilo, se incluye amoniaco en la mezcla de reacción. Así, el presente procedimiento es un procedimiento de oxidación que produce aldehidos olefinicamente insaturados en ausencia de amoniaco, y nitrilos olefinicamente insaturados en presencia de amoniaco.

En el presente procedimiento se puede emplear cualquier fuente de oxígeno molecular. La relación molar entre oxígeno y olefina en la mezcla de reacción debe estar comprendida entre 0,5:1 y 5:1, y se prefiere una relación de aproximadamente 1:1 a 2:1.

La presencia de hidrocarburos saturados, por ejemplo propano o n-butano, en la mezcla de alimentación no parece influir en la reacción en grado apreciable, y estos materiales parecen actuar solo como diluyentes. En consecuencia, se considera que está dentro del ámbito de la presente invención la presencia de hidrocarburos saturados en la alimentación al reactor. Análogamente, otros diluyentes gaseosos inertes, tales como nitrógeno y los óxidos de carbono, pueden estar presentes en la mezcla de reacción, sin efectos perjudiciales.

En la preparación de nitrilos olefinicamente insaturados, la relación molar entre amoniaco y olefina en la alimentación puede variar entre aproximadamente 0,05:1 y 5:1. No hay límite superior real para la relación amoniaco/olefina. Con relaciones amoniaco/olefina apreciablemente me-



319199

nores que la relación estequiométrica de 1:1, se formarán cantidades diversas de derivados oxigenados de la olefina.

5 El uso de agua en la mezcla de reacción está dentro del ámbito del presente procedimiento. Se han observado perfeccionamientos en las reacciones efectuadas en presencia de agua, en comparación con experiencias similares hechas en ausencia de adición de agua. En consecuencia, la presencia de agua tiene un marcado efecto beneficioso sobre esta reacción, pero no por ello se excluyen de la presente inven-
10 ción las reacciones en la que no se incluye agua en la mezcla de reacción.

15 En general, si se ha de incluir agua en la mezcla de reacción, la relación molar entre agua y olefina debe ser de al menos aproximadamente 0,25:1. Son particularmente convenientes las relaciones del orden de 1:1, pero se pueden emplear relaciones mayores, es decir, de hasta aproximadamente 10:1. Debido a los problemas de recuperación implicados, generalmente se prefiere usar solo el agua que sea necesaria para obtener el deseado perfeccionamiento del rendimiento.
20 Se ha de entender que el agua no se comporta solo como diluyente en la mezcla de reacción, aunque no se comprende del todo la forma en que el agua afecta a la reacción.

25 En la mezcla de reacción puede haber presentes otros diluyentes inertes, tales como nitrógeno y dióxido de carbono; sin embargo, no se han observado efecto beneficiosos sobre la reacción por la presencia de tales diluyentes.

30 En el presente procedimiento es útil cualquiera de los varios catalizadores que actúan en la reacción entre propileno, oxígeno y, opcionalmente, amoníaco, para producir acroleína u, opcionalmente, acrilonitrilo. Un grupo particu-

319199

15 MAY



larmente conveniente de catalizadores para los fines del presente procedimiento, que se exponen de forma más completa en las Patentes U.S. nº 2.904.580, 3.044.966, 3.050.546 y 2.941.007, está constituido por las sales de bismuto, estaño y antimonio del ácido fosfomolibdico y ácidos molibdicos, silicomolibdato de bismuto, silicofosfomolibdato de bismuto y fosfowolframato de bismuto, y entre estos se prefiere un fosfomolibdato de bismuto. Entre otros catalizadores que son útiles en la presente invención se incluyen los óxidos combinados de bismuto y molibdeno, bismuto, molibdeno y, opcionalmente, fósforo, activados por adición de óxidos de bario y silicio, y los óxidos combinados de antimonio y estaño. Son particularmente útiles en la presente invención los óxidos combinados de antimonio y otros óxido de metal polivalente, y los más preferidos son los óxidos de antimonio y uranio, antimonio y hierro, antimonio y torio, antimonio y cerio, y antimonio y manganeso, así como los catalizadores de este tipo, activados y resistentes a la atrición, que se exponen en la Patente U.S. nº 3.186.955, Patentes U.S. nº 3.200.081 y 3.200.084, respectivamente.

Todavía otros catalizadores que son útiles en el procedimiento de la presente invención se exponen en las Patentes belgas nº 592.434, 593.097, 598.511, 603.030, 612.136, 615.605, y 603.031; Patente canadiense nº 619.497; Patente francesa nº 1.278.289; Patentes británicas nº 874.593 y 904.418; y Patente U.S. nº 2.481.826.

Los catalizadores se pueden preparar por cualquiera de los numerosos métodos de preparación de catalizadores que son conocidos por las personas versadas en la materia. Por ejemplo, el catalizador se puede manufacturar por cogelifi-

319199

13



cación o gelificación mútua de los diversos ingredientes. La masa cogelificada se puede secar según técnicas usuales. El catalizador se puede secar por pulverización, extruír en forma de gránulos, o se le puede dar forma de esferas en
5 aceite, como es bien sabido en el ramo. Como alternativa, los componentes del catalizador se pueden mezclar con un soporte, en forma de pasta, seguido por secado, o se pueden aplicar por impregnación sobre sílice u otro soporte. El catalizador se puede preparar en cualquier forma conveniente,
10 y preferiblemente como pequeñas partículas adecuadas para su uso en el reacto de lecho fluidizado. Para los fines de la presente invención, se prefiere un catalizador que tenga un tamaño de partícula comprendido entre 1 y 500 micras. También, para los fines de la presente invención, los catalizadores preferidos son aquellos compuestos de un óxido de antimonio y un óxido de otro metal polivalente, y más preferi-
15 blemente el catalizador compuesto por los óxidos combinados de antimonio y uranio, antimonio y hierro, antimonio y estaño, antimonio y torio, antimonio y cerio, y antimonio y manganeso.
20

La temperatura a que se efectúa el presente procedimiento puede ser cualquier temperatura comprendida entre 260 y 538°C. El intervalo de temperaturas preferido es aproximadamente de 374 a 510°C.

25 La presión a que se efectúa la reacción es también una variable importante, y la reacción se debe efectuar a presión aproximadamente atmosférica o ligeramente por encima de la atmosférica (de 2 a 3 atm). En general, las altas presiones, es decir, por encima de 17 atm manom., no son adecuadas para el procedimiento, ya que las presiones mayores tien-
30

319199

15



den a favorecer la formación de productos secundarios no convenientes.

El tiempo aparente de contacto empleado en el procedimiento no es especialmente crítico. Se pueden emplear
5 tiempos de contacto comprendidos entre 0,1 y 50 seg. El tiempo aparente de contacto se define como el periodo de tiempo en seg, durante el cual un volumen unitario de gas, medido bajo las condiciones de la reacción, está en contacto con el volumen unitario aparente de catalizador. El tiempo aparente
10 de contacto se puede calcular, por ejemplo, a partir del volumen aparente del lecho catalítico, temperatura y presión medias de la reacción, y caudales de los componentes de la mezcla de reacción en el recipiente. Desde luego, el tiempo de contacto óptimo variará según la olefina que se esté tratando; pero, en general, se puede decir que se prefiere un
15 tiempo de contacto de 1 a 15 seg.

En general, el aparato adecuado para efectuar el presente procedimiento es uno adecuado para poner en contacto vapores con un sólido suspendido en partículas. El presente procedimiento se puede efectuar de forma continua o intermitente, aunque por razones económicas se prefiere efectuarlo de forma continua. El reactor usado en el presente procedimiento debe estar constituido por al menos dos, y preferiblemente al menos tres cámaras, compartimientos o zonas,
25 que se comunican entre sí y están separadas entre sí por al menos uno, preferiblemente dos miembros perforados. Las cámaras, compartimientos o zonas está preferiblemente conectados en serie, en relación vertical, a diferencia de la relación paralela u horizontal. La zona del fondo debe estar provista de medios para introducir en ella oxígeno molecular, y debe
30

319199

15 MAY



haber medios para introducir los otros reaccionantes en una zona por encima de, o aguas abajo de dicha zona del fondo. El área del reactor total por debajo de la zona en que se introduce el otro reaccionante o reaccionantes, debe ser de 5 a 75%, y preferiblemente de 10 a 60%. Se prefiere más el procedimiento efectuado en un reactor, del tipo anterior, que tenga al menos cuatro compartimientos o zonas, cada una de ellas comunicada con, y separada de la siguiente adyacente, por un miembro perforado.

10 El aparato preferido comprende una columna que contiene una serie de miembros perforados, o platos perforados, apilados horizontalmente en toda la longitud de la columna. Las perforaciones de los platos, velocidades del gas y tamaño de partícula del catalizador se controlan lo suficiente para dar un tipo autoregulator de reacción, de conversiones y rendimientos óptimos. Una característica del aparato útil en la presente invención es la presencia en él de una primera entrada de gases, en o cerca de su mismo fondo, para introducir en el reactor oxígeno molecular, y al menos una segunda entrada de gases, que se encuentra en otro compartimiento de reacción, por encima, o sea aguas arriba, del compartimiento que contiene dicha primera entrada de gases, estando presente dicha segunda entrada de gases para introducir la olefina y, opcionalmente, el amoniaco en el aparato de reacción. Preferiblemente, el compartimiento que contiene la primera entrada de gases debe tener al menos un compartimiento de reacción entre él y el compartimiento que contiene dicha segunda entrada de gases.

25 El reactor es preferiblemente un tubo montado verticalmente, de fondo plano, redondo o cónico, construido de

319199

73 MAY



metal, tal como acero inoxidable, u otro material adecuado, y cerrado por el fondo. Cerca de y más arriba del fondo del tubo se pueden montar transversalmente una o más mallas de distribución de gas reaccionante, o "placas o reticulos"

5 de distribución, como es bien sabido en el ramo. Esta malla de distribución puede servir tanto de soporte para el catalizador como de malla para rociar aire u oxígeno que se introduce por debajo de la malla.

Los miembros perforados que separan entre sí a
10 Los compartimientos o zonas de reacción en comunicación, en el área de reacción, se pueden montar transversalmente dentro del reactor, y pueden ser tamices, rejilla, placas perforadas, conos o placas de forma piramidal, o más de uno de estos u otros tipos. Se encontrarán más detalles relativos a los numerosos tipos y disposiciones de aberturas de
15 las placas que definen al compartimiento de reacción, en las Patentes U.S. nº 2.433.798, 2.730.556, 2.740.698, 2.893.219, 2.847.360, 2.893.849 y 2.893.851; y en el artículo de A.I. Ch.E. Journal, 5, 540-560, Marzo 1959.

20 Los tipos de aberturas de los miembros perforados pueden ser muy variados, siendo el único requisito que al menos algunas de las aberturas sean lo suficientemente grandes para que permitan el paso de catalizador y reaccionantes a través de ella. Se prefiere que las aberturas de los
25 miembros perforados tengan forma rectangular, triangular, circular u oval, y que el tamaño de las aberturas esté comprendido entre los límites de aproximadamente 3,2 a 77 mm. de diámetro. Desde luego, el óptimo de este intervalo variará según el tamaño del reactor. Más detalles relativos a
30 los numerosos tipos y disposiciones de las aberturas en los

319199



miembros perforados, útiles en la invención, se hallarán en las Patentes U.S. nº 2.433.798, 2.740.698, 2.893.849 y 2.893.851, y en el antes mencionado artículo del A.I.Ch.E. Journal.

5 La cantidad de área abierta en los miembros perforados puede variar siempre que esté dentro de los límites de 7,5 a 50% del área transversal interior total del reactor. Para más detalles sobre el área abierta de los miembros perforados útiles en la presente invención, véanse las
10 Patentes U.S. nº 2.433.798, 2.893.849 y 2.893.851.

Como se ha señalado antes, el espaciamiento entre los miembros perforados del reactor (dicho de otra forma, los tamaños relativos de los compartimientos o zonas de reacción) no es una característica crítica de la presente invención.
15 Se pueden usar muchos tipos de espaciamientos y disposiciones de los miembros perforados, y se hallarán más detalles sobre el espaciamiento en las Patentes U.S. nº 2.471.085, 2.893.219, 2.893.849 y 2.989.544. Sin embargo, se prefiere que la distancia entre dos miembros perforados cualesquiera
20 sea de al menos aproximadamente 25 mm, y no mayor de aproximadamente 3 veces el diámetro interior del reactor. Se prefiere mucho más, para un compartimiento de reacción dado, que la altura no sea mayor de aproximadamente 2 diámetros de la sección transversal interior del compartimiento.

25 A menudo es conveniente, y en realidad se prefiere, incluir serpentinas o tubos de intercambio de calor dentro de los compartimientos de reacción, para mejor control de la temperatura durante la reacción. Tales disposiciones típicas pueden verse en las Patentes U.S. nº 2.676.668
30 y 2.893.851.

319199



Dado que en la mayoría de los reactores de lecho fluidizado los finos del catalizador tienden a ser elutriados en ciertos grado, desde la parte superior del reactor, durante el transcurso de la reacción, es conveniente ensan-
5 chan la sección superior del reactor, de manera que actúe como sección de pérdida de contacto, y a menudo es conveniente incluir en la parte superior del reactor unos medios, tales como uno o varios ciclones, para recuperar la mayoría o todos los finos del catalizador, tal como se expone en las
10 Patentes U.S. nº 2.494.614, 2.730.556, 2.893.849 y 2.893.851. Además de la recuperación de finos del catalizador en la parte superior del reactor, también es conveniente a menudo, y muy de desear, recircular a través de los compartimientos de reacción los finos del catalizador recuperados, volviendo a
15 introducirlos por un punto cerca del fondo del reactor, como se exponen en las Patentes U.S. nº 2.494.614 y 2.847.360, y en el antes mencionado artículo del A.I.Ch.E. Journal. Los finos del catalizador se pueden recuperar y recircular, por ejemplo, empleando un filtro y uno o más ciclones o centrífugas
20 en la parte superior del reactor, y un tubo de inmersión para volver a introducir el catalizador recuperado en el fondo, o cerca del fondo del reactor.

El reactor se puede llevar a la temperatura de reacción antes o después de la introducción de la mezcla de
25 alimentación para la reacción, en operaciones a gran escala se prefiere efectuar el procedimiento de manera continua, y en tal sistema se abarca la recirculación de la olefina y amoniaco sin reaccionar, si hay.

En esencia, el reactor es una secuencia de varios
30 lechos fluidos con flujo de retorno de vapor muy limitado.

319199



Cada compartimiento de reacción es un reactor casi perfectamente agitado, en el que los gases que se ponen en contacto experimentan un tiempo de contacto muy corto. Debido a que este tiempo de contacto es corto, la distribución de
5 tiempos de contacto es también muy acusada. El efecto de multiplicar en el presente procedimiento este corto y acusado tiempo de contacto en varios compartimientos de reacción es que se produce una distribución global de tiempo de contacto que es mucho más acusada que la que se podría conseguir en
10 un único reactor usual de lecho fluido, del mismo espacio total de reacción.

Según la presente invención, los reaccionantes gaseosos no se introducen todos juntos, sino que el oxígeno molecular (generalmente oxígeno o aire) se introduce cerca
15 del fondo y en el compartimiento de reacción más bajo del área de reacción, y los otros reaccionantes se introducen en un compartimiento de reacción que está separado por al menos un compartimiento más aguas abajo del compartimiento de reacción en que se introduce el oxígeno molecular. Tal
20 procedimiento es decididamente superior a otro en que se introduzcan todos los reaccionantes en el mismo compartimiento de reacción, ya que en el primero no es necesaria la regeneración periódica normal de catalizador generalmente necesaria en el segundo. En el procedimiento de la presente
25 invención, la actividad del catalizador se mantiene uniformemente alta durante periodos de tiempo indefinidamente largos. Este no es el caso cuando se introducen todos los reaccionantes en el mismo compartimiento de reacción. Puede ser grave la pérdida de actividad de los catalizadores de este
30 tipo, útiles en el presente procedimiento, y particularmente

319199



de los catalizadores compuestos de óxido de antimonio, ya que el uso prolongado de tal catalizador, sin regeneración periódica, no solo hace que disminuyan las conversiones y rendimiento del producto deseado, sino que también puede ser grave el deterioro del catalizador, ya que es imposible seguir regenerándolo. Aunque no se conoce la explicación teórica exacta de los resultados superiores obtenidos en el procedimiento de la presente invención, estos resultados son desde luego inesperados y no evidentes, a la vista de la técnica anterior.

En el laboratorio, un reactor útil estuvo constituido por una longitud de 76,5 cm. de tubería de acero inoxidable, catálogo 40, que tenía un diámetro interior de 77 mm. y estaba cerrada por el fondo. Cerca del fondo del reactor de fondo plano había una placa porosa de acero, que servía tanto de soporte del catalizador como de placa para rociado de aire, que se introducía en el reactor justamente debajo de la placa de rociado, y debajo del punto por el que se introducían el propileno y/o amoníaco. Los platos que formaban los compartimientos del reactor se podían retirar, y se podían espaciar a intervalos variables, a lo largo de un alojamiento central para termopar, de 6,4 mm. Las placas estaban espaciadas mediante manguitos de 9,5 mm, que deslizaban por el alojamiento del termopar. En el fondo del alojamiento, una tuerca mantenía firme a todo el conjunto. Los platos se cortaron con forma circular, para que se ajustarían al interior del reactor con la mínima holgura. Se dispusieron medios para introducir propileno y/o amoníaco por varios puntos en las zonas de reacción, aguas abajo de la zona de reacción que contenía la entrada de aire. Durante el

319199



funcionamiento del procedimiento de oxidación, todo el conjunto del reactor se sumergió en un baño de sal fundida, de temperatura controlada.

Los productos de la reacción se pueden recuperar por cualquiera de los métodos conocidos por las personas versadas en la materia. Uno de tales métodos incluye el lavado de los gases efluentes del reactor con agua fría, o con un disolvente adecuado, para separar los productos de la reacción. La eficacia de la operación de lavado se puede mejorar cuando se emplea agua como agente de lavado, añadiendo al agua un agente humectante adecuado. Cuando en este procedimiento se usa oxígeno molecular como agente oxidante, la resultante mezcla producto que queda después de la separación de los nitrilos se puede tratar para separar dióxido de carbono, mientras que el resto de la mezcla, que contiene la olefina y oxígeno que no han reaccionado, se puede recircular por el reactor. Cuando como agente oxidante se emplea aire en vez de oxígeno molecular, el producto residual, después de separar los nitrilos y productos de carbono, se puede lavar con un disolvente no polar, por ejemplo, una fracción hidrocarbonada, con el fin de recuperar la olefina sin reaccionar, u otros hidrocarburos que pudieran estar incluidos en la alimentación, o haberse formado en la reacción, y en este caso se pueden despreciar los gases restantes. También se abarca la adición de un inhibidor de polimerización adecuado, para evitar o hacer mínima la polimerización de los productos olefínicamente insaturados durante las etapas de recuperación del presente procedimiento.

En los ejemplos se empleó un equipo auxiliar usual, incluyendo medidores, para efectuar la reacción, y to-

319199



dos los datos aquí indicados están dentro de los límites usuales de exactitud experimental de tal equipo. Los productos de reacción se recuperaron lavando los gases efluentes del reactor con agua o soluciones de ácido clorhídrico. Los productos se analizaron por medios usuales, incluyendo análisis de espectrografía de masas, cromatografía de gases y espectrometría infrarroja, así como la titulación usual, cuando fueron aplicables tales análisis.

En toda la Memoria descriptiva se emplean las siguientes definiciones:

$$\text{Velocidad lineal superficial de gas (m/seg)} = 3,28 \times \frac{\text{Volumen de la alimentación (m}^3\text{/seg)}}{\text{Area de la sección transversal del reactor (m}^2\text{)}}$$

$$\text{Tiempo de contacto (seg)} = 3,28 \times \frac{\text{Altura del reactor (m)}}{\text{Velocidad lineal superficial de gas}}$$

$$\% \text{ de conversión} = \frac{\text{Peso de carbono en los productos olefínicos}}{\text{Peso de carbono en la alimentación olefínica}} \times 100$$

En los siguientes ejemplos ilustrativos, las cantidades de los diversos ingredientes y productos se expresan en partes en peso, salvo que se indique otra cosa.

Ejemplo 1

La oxidación catalítica, con amoníaco, de propileno a acrilonitrilo se efectuó en un reactor vertical de diámetro 46 cm, que contenía 10 platos perforados. Los platos se espaciaron verticalmente a intervalos de 30,5 cm. Cada plato contenía agujeros de 4,8 mm, y un total del 33% de área abierta. En cada compartimiento se dispusieron serpentines de enfriamiento en espiral horizontales. El reactor contenía un catalizador sólido en partículas. El aire se in-

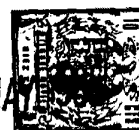
319199



tradujo siempre por el fondo del reactor, a través de una
placa de rociado que sirvió como plato para el catalizador,
y que permitía que solo pasase poco o nada de catalizador a
su través, en sentido descendente. El propileno y amoniaco
5 se introdujeron por el fondo del reactor, o según el proce-
dimiento de la presente invención, por una entrada en el ter-
cer compartimiento que contiene catalizador, desde el fondo
del reactor. Los finos del catalizador, en la parte superior
del reactor, fueron recogidos por un primer ciclón y devuel-
10 tos al compartimiento que contiene catalizador, situado abajo
del todo en el reactor, por un tubo interior de inmersión.

El catalizador se preparó con óxido de antimonio
(Sb_2O_3) y óxido de uranio (U_3O_8). Se bombearon 1935 partes
de ácido nítrico al 63%, desde bidones hasta un depósito de
15 acero inoxidable provisto de agitadores mecánicos y serpen-
tines de calentamiento, y se añadieron al mismo 575 partes de
 Sb_2O_3 , con agitación continua. Después de aproximadamente
15 horas se añadieron 242 partes de U_3O_8 al depósito de mez-
clado, de acero inoxidable. Inmediatamente después de añadir
20 el U_3O_8 se hizo pasar vapor de agua por los serpentines de
calentamiento, y se llevó a aproximadamente 97°C la tempera-
tura de la mezcla. Esta temperatura se mantuvo durante apro-
ximadamente 2,5 horas, durante el cual tiempo se desprendió
una cantidad sustancial de óxidos de nitrógeno. Después se
25 hizo descender la temperatura de la mezcla a aproximadamente
60°C, y se añadieron a la mezcla 1250 partes de agua del grifo.
Después se añadieron 680 partes de un sol de sílice que con-
tenía 30% en peso de sílice (Ludox HS, de Dupont), y se agi-
tó la mezcla durante 16 horas. Luego se ajustó cuidadosamente
30 el PH de la mezcla, con enfriamiento, a aproximadamente 8,2,

319199



con hidróxido amónico acuoso al 26%. Se filtró la mezcla, y el sólido retenido en el filtro se secó a 121°C durante 3 horas, 177°C durante 2 horas, 210°C durante 1 hora, y finalmente a 427°C durante 4 horas. Por este tratamiento se separaron del catalizador esencialmente todos los nitratos. Después se calcinó el catalizador a 943°C durante aproximadamente 8 horas, y el material resultante se molió en molino de bolas, con una pasta del sol de sílice al 30%. 250 partes del sólido anterior y 275 partes del sol de sílice, más 8,3 partes adicionales de agua, se molieron en molino de bolas durante un periodo de 8 horas. El material resultante se secó por pulverización. El material secado por pulverización se calcinó a una temperatura de 788 a 913°C, durante un periodo de 10 a 25 horas. El catalizador final tenía las siguientes propiedades:

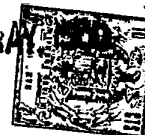
Densidad global aparente	1,196 g/ml
Densidad global compactado	1,361 g/ml
Volumen de poros	0,218 ml/g
Area superficial	18 m ² /g

Tamaño de partícula:

	<u>abertura, micras</u>	<u>% en peso</u>
	105	16,0
	88	12,4
	74	21,2
25	63	6,6
	53	5,5
	44	19,0
	bandeja	<u>19,1</u>
	Total	99,8

El efecto sobre la actividad del catalizador pro-

13 MAY 1950



319199

ducido por la introducción de propileno y amoniaco en un compartimiento de reacción por encima, o aguas abajo, de aquel en que se introdujo el aire, se determinó comparando una reacción en la que el aire, amoniaco y propileno se introdujeron todos en el compartimiento de reacción de más abajo (Tabla 1), y una reacción en la que el aire se introdujo en el compartimiento de reacción de más abajo y el propileno y amoniaco se introdujeron en el tercer compartimiento que contiene catalizador, contando desde el fondo del reactor (Tabla 2). En cada reacción, la relación molar propileno/amoniaco/aire fué de 1:1,1 a aproximadamente 11. La cantidad real de aire en la alimentación se ajustó de vez en cuando, para mantener aproximadamente de 2 a 3% de oxígeno en el efluente del reactor. En cada una de las reacciones se mantuvo una temperatura de aproximadamente 482°C, un tiempo de contacto de aproximadamente 10 seg, y una presión de reacción de aproximadamente 1,02 atm manom.

Tabla 1

<u>Horas en funcionamiento</u>	<u>Conversión de propileno a acrilonitrilo, por paso.</u>
Puesta en marcha	68,5
3	59,5
10	56,9

25

319199

13



Tabla 2

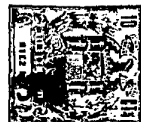
Horas en funcionamiento Conversión de propileno a acriloni-
trilo, por paso

	6	67,3
5	11	66,9
	20	66,9
	28,5	67,1
	75	67,4
	94	68,2
10	Cuando las experiencias del tipo que se muestra en la Tabla 1 se extendieron más allá de 10 horas, la conversión por paso de propileno a acrilonitrilo continuó descendiendo, y el catalizador quedó pronto tan desactivado que no se pudo regenerar, incluso después de calentamiento pro-	
15	longado en presencia de aire solo.	

Ejemplo 2

Se siguieron los métodos descritos en el Ejemplo 1, empleando como reaccionantes una mezcla de isobutileno, amoniac y aire, en relación molar de 1:1,2:17,5, respectivamente. Se empleó un tiempo de contacto de 4,9 seg y una temperatura de reacción de 900°C. En una experiencia en la que todos los reaccionantes se introdujeron en el más bajo de los compartimientos que contenían catalizador, la conversión por paso de isobutileno a metacrilonitrilo comenzó siendo de aproximadamente 50%. Al cabo de 1,5 horas de funcionamiento, la conversión por paso de isobutileno a metacrilonitrilo fué solo de 16,2%, y en ese momento fué necesario detener el reactor y regenerar el catalizador, debido a que la conversión por paso de isobutileno a metacrilonitrilo disminuía

13 MAY.



319199

rápida-mente con el tiempo de funcionamiento. En otra expe-
riencia empleando las anteriores condiciones, el aire se in-
trodujo en el compartimiento que contiene catalizador más
del fondo, y el isobutileno y amoniaco se introdujeron en
5 el tercer compartimiento que contiene catalizador, contendo
desde el fondo. La conversión inicial por paso de isobutile-
no a metacrilonitrilo fué mayor del 50%. Al cabo de 29, 40
y 58 horas de tiempo de funcionamiento continuo en esta ex-
periencia, la conversión por paso de isobutileno a metacri-
10 lonitrilo fué de 53,8%, 56,2% y 54,3%, respectivamente, y al
reacción pudo funcionar a estos niveles de conversión duran-
te periodos de tiempo mucho más largos.

Ejemplo 3

15 Se obtuvieron resultados similares a los descritos
en el Ejemplo 1 cuando en vez del catalizador de óxido de
antimonio/óxido de uranio se emplearon catalizadores compues-
tos por los óxidos combinados de antimonio y otros metal po-
livalente, tales como óxido de antimonio/óxido de hierro,
20 óxido de antimonio/óxido de torio, óxido de antimonio/óxido
de cerio u óxido de antimonio/óxido de manganeso.

Ejemplo 4

25 Se obtuvieron resultados similares a los descritos
en los ejemplos precedentes cuando se eliminó de la reacción
el amoniaco, y el producto predominante fué acroleína o me-
tacroleína, a partir de propileno-o isobutileno, respectiva-
mente.

30 La presente solicitud, que corresponde a la presen-
tada en Estados Unidos de América el 4 de Noviembre de 1964

319199

13 M



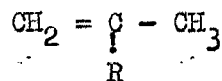
bajo el nº. 408.723, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

10 1.- Un procedimiento para la preparación catalítica de aldehídos olefinicamente insaturados y nitrilos olefinicamente insaturados, a partir de una olefina y oxígeno (y también amoniaco cuando se prepara dicho nitrilo), caracterizado por poner en contacto dicha olefina y oxígeno (y también dicho amoniaco cuando se prepara dicho nitrilo) con un catalizador sólido fluidizado, a una temperatura elevada, en una zona de reacción que contiene al
15 menos cinco compartimientos en comunicación, y en el que se introduce primero dicho oxígeno, y después se introduce dicha olefina (y dicho amoniaco, cuando se está preparando dicho nitrilo).

20 2.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado por el hecho de que dicha olefina tiene la estructura:



donde R es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

25 3.- Un procedimiento según el punto 1 o 2, caracterizado por el hecho de que dicha zona de reacción es un área de reacción vertical cerrada, y dicho oxígeno se intro

319199

13 MAY



duce en la parte inferior de la misma.

4.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que el catalizador está compuesto por una mezcla de óxido de antimonio y un óxido de al menos otro metal polivalente.

5.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que dicha temperatura elevada está comprendida entre 260 y 538°C.

6.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque la reacción se efectúa a una presión de aproximadamente 1 a 3 atm, en toda la zona de reacción.

7.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de agua.

8.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque la relación molar de oxígeno a olefina está comprendida entre 0,5:1 y 5:1.

9.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque la relación molar de amoníaco, cuando está presente, a olefina está comprendida aproximadamente entre 0,05:1 y 5:1.

10.- Un procedimiento según el punto 9, caracterizado porque el reaccionante es propileno, y hay amoníaco presente, y el producto es acrilonitrilo.

11.- Un procedimiento según el punto 9, caracterizado porque el reaccionante es isobutileno, y hay amoníaco presente, y el producto es metacrilonitrilo.

12.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 8, caracterizado porque el reaccionante es pro-

319199



pilena y el producto es acroleína.

13.- Un procedimiento según el punto 5, caracterizado porque el reaccionante es isobutileno, y el producto es metacroleína.

5 14.- Un procedimiento según el punto 10, caracterizado porque el catalizador son los óxidos combinados de antimonio y uranio.

15.- Un procedimiento para la preparación catalítica de aldehídos olefinicamente insaturados.

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

Esta Memoria consta de veintitres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 MAY. 1900

P. A.

Alberio de Elizaburu
Por Encargo

HPD/.