

331082



C E R T I F I C A D O  
D E  
A D I C I O N

por "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N<sup>o</sup> 308.314", por "Procedimiento de preparación de nitrilos no saturados", a favor de la firma estadounidense THE B.F. GOODRICH COMPANY, domiciliada en New York, N. Y., Estados Unidos de América, "277, Park Avenue".

MEMORIA DESCRIPTIVA

- El presente Certificado de Adición a la Patente Principal N<sup>o</sup> 308.314 son mejoras que, en la preparación de nitrilos no saturados, concierne a un procedimiento de preparación de acrilonitrilo o metacrilonitrilo mediante amoxidación de hidrocarburos monocolefínicos que contienen de 3 a
5. 4 átomos de carbono, a una elevada temperatura, y se refiere más particularmente a un procedimiento de preparar acrilonitrilo o metacrilonitrilo por pase de vapores de propileno o isobutileno, amoniaco y un gas conteniendo oxígeno, a una
10. temperatura de desde alrededor de 375°C. hasta alrededor de



500°C. por encima de un catalizador que comprende una mezcla de molibdato de manganeso, óxido de telurio y un fosfato de manganeso en una relación molar de 100  $MnMoO_4$ , 10-100  $TaC_2$  y 5-50 de un fosfato de manganeso. El catalizador puede ser

5. también formulado como  $MnMo_{10}Te_{1-10}Mn_{2-20}P_{2-20}O_{39-120}$ , con P en la forma de un fosfato como por ejemplo estando cada átomo de P unido a 3 a 4 átomos de oxígeno.

Han sido preparados nitrilos por amoxidación de hidrocarburos, especialmente desde hidrocarburos normalmente gaseo-

10. sos. Sin embargo, los anteriores procedimientos y catalizadores para la amoxidación de propileno o isobutileno a acrilonitrilo o metacrilonitrilo tenían ciertos defectos. Los catalizadores, o tenían una corta vida activa, o convertían por
15. pase solamente una porción del hidrocarburo al deseado nitrilo no saturado; oxidaban al hidrocarburo excesivamente para formar altas proporciones de monóxido o de dióxido de carbono, o de ambos, o no eran suficientemente selectivos, de suerte que la molécula de hidrocarburo quedaba unida a no saturación olefínica y a un grupo metil y se formaban grandes cantidades
20. de HCN y acetonitrilo.

Es por lo tanto inesperado encontrar un catalizador que puede convertir desde por encima de 50 hasta tan alto como es un 100% por pase de una monoolefina que contiene de 3 a 4 átomos de carbono, para producir muy altas proporciones de acrilonitrilo o metacrilonitrilo. Una característica ulterior inesperada es la no usual larga vida activa del catalizador.

- 25.

#### LOS REACTANTES

Los reactantes esenciales son propileno o isobutileno, amoníaco y un gas conteniendo oxígeno, que puede ser oxígeno puro, aire conteniendo oxígeno para enriquecerlo o aire sin oxígeno

- 30.



adicional. Por razones de economía se prefiere el aire reactante conteniendo oxígeno.

5. Es deseada, pero no absolutamente esencial, la adición de vapor en el reactor acompañando a la monoolefina, amoníaco y gas conteniendo oxígeno. La función del vapor no está clara, pero parece reducir la cantidad de monóxido y dióxido de carbono en los gases efluentes.

10. Pueden ser usados otros gases diluentes; sorprendentemente, hidrocarburos saturados tales como propano o butano resultan más bien inertes bajo las condiciones de la reacción. Si se desea, pueden ser usados como diluentes conocidos gases inertes tales como nitrógeno, argón, kriptón u otros, pero no son preferidos porque suponen un coste adicional.

#### EL CATALIZADOR Y SU PREPARACION

15. Hay varios procedimientos para la preparación del catalizador, que puede ser soportado o no soportado. Es posible disolver cada uno de los ingredientes de partida en agua y combinarlos desde las soluciones acuosas, o los ingredientes pueden ser mezclados secos. Dada la mezcla más uniforme obtenida por  
20. el procedimiento de solución, es el preferido.

25. Un procedimiento general para preparar un catalizador es proveer la cantidad requerida, en agua, de un molibdato de manganeso, un compuesto de telurio y una sal de manganeso. Adicionar la cantidad requerida de ácido fosfórico a la solución de la sal de manganeso. Adicionar el compuesto de telurio al molibdato de manganeso y entonces adicionar la mezcla sal de manganeso-ácido fosfórico a la mezcla molibdato de manganeso-telurio. Seguidamente el catalizador es secado y horneado a 400°C.  
durante alrededor de 16 horas.

30. Pueden ser preparados catalizadores soportados mediante



la adición de una pasta acuosa del soporte a la solución acuosa de catalizador o los ingredientes de catalizador acuosos pueden ser añadidos a la pasta del soporte.

5. Alternativamente, puede ser preparada en agua una pasta de los ingredientes del catalizador, secándola y horneándola después. Para catalizadores soportados la pasta acuosa de los ingredientes del catalizador puede ser añadida a una suspensión acuosa del soporte o viceversa, después secada y horneada.

10. El tercer procedimiento es mezclar los ingredientes secos y después de fundidos mezclarlos íntima y completamente. La principal dificultad es la de obtener una completa y uniforme dimensión de partícula en la mezcla.

Un procedimiento específico para hacer el catalizador es como sigue:

15. a) Pasta de un mol de molibdato de manganeso en agua.  
b) Pasta de 89,2 g. de telurato de amonio en agua.  
Adicionar la pasta de telurato a la pasta de molibdato.  
c) Disolver 65,31 g. de  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  en agua y adicionar 38,1 g. de  $H_3PO_4$  de 85%. Adicionar despacio esta mezcla a la  
20. pasta molibdato-telurato. Secar la mezcla en un baño de vapor y hornearla durante 16 horas a 400°C. Después de esto se muele el catalizador a un tamaño de malla de 10-18 y se tamiza. Para catalizadores soportados una pasta acuosa del soporte puede ser añadida a los ingredientes del catalizador o  
25. viceversa, antes de secar y hornear.

Entre los soportes adecuados están la sílice, sílice conteniendo materiales tales como tierra diatomácea, kiesélgur, carburo de silicio, arcilla, óxidos de aluminio y aún carbón, aunque este último tiende a ser consumido durante la reacción.

30. Si el catalizador ha de ser soportado la solución o pasta



- acuosa de ingredientes puede ser añadida a una pasta acuosa del soporte o viceversa, antes del secado. Después del secado, el procedimiento es el mismo que el ya descrito. Así, a los ingredientes de catalizador acuosos se le agregan lentamente y con agitación 240 g. (1,2 moles) de una dispersión coloidal acuosa de 30-35% de sílice microesferoidal (Iudox H.S.). Se continúa la agitación durante media hora, aproximadamente, antes del secado. Otro procedimiento es añadir la mezcla descrita antes en el apartado c) al Iudox y añadir después la requerida cantidad de  $\text{TeO}_2$  y  $\text{MoO}_3$  como una pasta. También pueden ser añadidos los ingredientes al Iudox individualmente, si se desea.
- 5.
- 10.

- Otro procedimiento es moler  $\text{MnMoO}_4$ ,  $\text{TeO}_2$  y un fosfato de manganeso al tamaño apropiado de partícula y mezclar seguidamente los polvos secos. La mezcla puede ser añadida a una pasta acuosa de un soporte o viceversa y después secada y horneada.
- 15.

- Para sistemas de lecho fijo es satisfactorio un tamaño de malla 10-18 (U.S. Sieve), Para sistemas de lecho fluido el tamaño de partícula del catalizador deberá ser de malla 80-325 (U.S. Sieve).
- 20.

- La estructura química exacta del catalizador hecho por los antedichos procedimientos no es conocida, pero catalizadores con relaciones molares de 100 MnMo, 10-100 Te y 5-100 de un fosfato de manganeso pueden ser usados para convertir en un nitrilo al hidrocarburo monoolefínico. El catalizador contiene oxígeno químicamente ligado de suerte que la fórmula genérica se puede escribir así:  $\text{MnMo}_4 \cdot 100 \text{TeO}_2$  10-100  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  10-100.
- 25.

- El fosfato puede ser un radical  $\text{PO}_4$ , pirofosfato o un polifosfato, por ejemplo, ortofosfato de manganeso (ous), pirofosfato, ortofosfato monohidrógeno (ous) y ortofosfato dihidróge-
- 30.



no (ous), y metafosfato (ic).

Un catalizador preferido es uno que tenga una relación de alrededor de 100  $MnMoO_4$ , 33  $TeO_2$  y 10-30  $Mn_2P_2O_7$  a causa de que da alto rendimiento de los productos deseados, y el so-

5. porte preferido es sílice, por su bajo coste y buenas características de fluidificación.

#### CONDICIONES DE REACCIÓN

La reacción puede ser llevada a cabo en lecho catalizador fijado o fluidificado.

10. La temperatura de reacción puede ser desde alrededor de 350 hasta 500°C. pero la escala preferida es desde alrededor de 375 hasta alrededor de 450°C. Por debajo de alrededor de 375°C. la conversión de monoolefina por pase y el rendimiento en nitrilo no saturado es baja. Usualmente, a temperaturas más
15. bajas se necesita un más largo tiempo de contacto para obtener rendimientos de nitrilos no saturados que los obtenibles a temperaturas de grado óptimo. Por encima de 480°C. aparece algo del acrilonitrilo oxidado a óxidos de carbono, acetoni-trilo y HCN. Esto es mucho más aparente a 500°C.
20. La relación molar de oxígeno a propileno deberá ser desde 1,5 a 1 y preferiblemente desde 2 a 1 hasta 4 a 1 para buena conversión y buen rendimiento, pero relaciones con algún exceso de oxígeno, 33 a 100%, aún son más deseables y preferidas. No hay límite superior crítico en cuanto a la cantidad
25. de oxígeno, pero cuando se usa aire como gas conteniendo oxígeno es evidente que un exceso demasiado grande requerirá grandes reactores, bombes, compresiones y otros equipos auxiliares para una cantidad dada del producto final deseado, Es por lo tanto mejor limitar la cantidad de aire proveyendo de 33
30. a 66% de exceso de oxígeno. Esta escala provee la mayor pro-



porción de nitrilo bajo condiciones de reacción dadas. También es necesario cuidado para evitar una mezcla explosiva, limitando las ayudas de aire en aquella dirección. La relación molar de amoniaco a propileno puede ser de desde alrededor

5. de 0,5 a 1 hasta alrededor de 1.75 a 1. La relación preferida es de 0,75 a 1,5 de amoniaco por mol de propileno.

La relación molar de vapor a propileno puede ir desde 0 hasta alrededor de 7, pero mejores resultados se obtienen con relaciones molares de desde alrededor de 3 a 5 por mol de propileno y por esta razón son preferidas.

10.

El tiempo de contacto puede variar considerablemente en el orden de desde alrededor de 2 hasta 70 segundos. Mejores resultados se obtienen en un orden de desde alrededor de 8 hasta 54 segundos y esta escala es preferida.

15.

El tamaño de partícula de catalizador para lecho fijado y lecho fluido, en sus sistemas respectivos, ha sido ya descrito.

20.

La reacción puede desarrollarse a la presión atmosférica, en un vacío parcial o bajo presión inducida hasta 50-100 psi ( $3,5 \text{ Kg/cm}^2$ - $7 \text{ Kg/cm}^2$ ). La presión atmosférica es preferida para sistemas de lecho fijo y una presión de 0,07 a  $7 \text{ kg/cm}^2$  para reacciones en lecho fluido. Es necesario cuidado para operar a una presión que esté por debajo del punto de rocío del acrilonitrilo o metacrilonitrilo en una temperatura de reacción.

25.

El siguiente Ejemplo fué concebido para ilustrar la invención pero no para limitarla

#### EJEMPLO

El catalizador en este E-jemplo fué preparado por el procedimiento solución antes descrito. Su contenido en relación mo-

30.



- lar era de  $100 \text{ MnMoO}_4$ ,  $33 \text{ TeO}_2$  y  $16,5 \text{ Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  y era del tipo no soportado. Un tubo (Vycor) de vidrio con alto contenido de sílice, de 12 pulgadas (30,48 cm.) y 30 mm. de diámetro exterior se llenó con 170 ml. del catalizador. Tres enrollamientos exteriores eléctricamente accionados fueron arrollados al reactor. Uno de los arrollamientos se extendía a lo largo de todo el tubo del reactor y cada uno de los arrollamientos restantes se extendía alrededor de una mitad de la longitud del reactor. Los vapores de salida fueron pasados a través de un corto condensador de enfriamiento por agua. Los gases no condensados fueron pasados a través de un cromatógrafo de gas (Perkin-Elmer Modelo 154D) y se analizó continuamente. El condensado líquido fué pasado y después analizado para su contenido de acrilonitrilo en el cromatógrafo de gas.
5. Vapor a una temperatura de  $200-250^\circ\text{C}$ . fué primeramente pasado por el reactor de lecho fijado. Después se alimentaron separadamente propileno y aire en la corriente de vapor de agua y la mezcla pasó a través de un pre-calentador y entró en el reactor a una temperatura de  $200-250^\circ\text{C}$ . El reactor fué precalentado hasta alrededor de  $300^\circ\text{C}$ . antes de empezar la alimentación de gas. La relación molar de la alimentación fué de unas 3 moles de oxígeno (suministrado como aire) por mol de propileno, 4 moles de agua por mol de propileno y moles de amoníaco por mol de propileno. Se elevó la temperatura en el reactor hasta alrededor de  $400^\circ\text{C}$ . y se mantuvo a esta temperatura hasta que terminó el desarrollo de la reacción. El tiempo de contacto frío fué de 48 segundos.
10. Un 99,2% del propileno fué consumido en el reactor para producir un rendimiento en % de moles de 77,59 de acrilonitrilo basado en el propileno convertido con una eficiencia en %
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



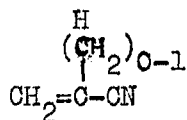
de moles de 76-98. No pudo ser detectado ningún acetonitrilo en los gases efluentes. Se repitió el desarrollo a 400°C. con un tiempo de contacto de 46 segundos, 4,2 moles de vapor y 4 moles de oxígeno. Un 98,98% del propileno fue convertido para un rendimiento en % de moles de acrilonitrilo de 82.89 y un % de moles de eficiencia de 82.04.

Los hidrocarburos que son amonizados de acuerdo con esta invención tienen la fórmula



El deseado producto final resulta de la amonización de solo un grupo metil en la molécula del hidrocarburo, mientras que el grupo terminal  $\text{CH}_2=\text{C} <$  permanece intacto.

15. Los nitrilos producidos pueden ser definidos como nitrilos no saturados alfa, beta monoolefinicamente teniendo de 3 a 4 átomos de carbono y un grupo terminal  $\text{CH}_2=\text{C} <$  o pueden ser definidos por la fórmula general



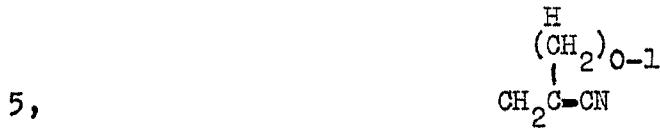
N O T A

20. Hecha la descripción del presente invento se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de patente estadounidense Serial N° 483.795 depositada el 30 de Agosto de 1965 y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

25. 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Prin-



cipal N° 308.314 por "Procedimiento de preparación de nitrilos no saturados", en relación con la producción de compuestos de la fórmula



comprendiendo, paso de una mezcla de un gas conteniendo oxígeno en una cantidad suficiente para proveer una relación molar de desde alrededor de 1,5 hasta alrededor de 4 moles de oxígeno por mol de un hidrocarburo de la fórmula



un mol de dicho hidrocarburo, y desde alrededor de 1 hasta 1.75 moles de amoníaco por mol de dicho hidrocarburo, por encima de un catalizador que comprende una composición de la

15. fórmula empírica  $\text{MnMo}_{10}\text{Te}_{1-10}\text{Mn}_{2-20}\text{P}_{2-20}\text{O}_{39-120}$  en la que cada átomo de P está enlazado a desde 3 a 4 átomos de oxígeno, a una temperatura de desde alrededor de 375 hasta alrededor de 500°C. en un tiempo de contacto de desde alrededor de 2 hasta

20. 70 segundos.

2.- Mejoras, según la reivindicación 1, con arreglo a las cuales el hidrocarburo es propileno y la escala de temperaturas va desde alrededor de 375 hasta alrededor de 475°C. para con ello producir acrilonitrilo.

25. 3.- Mejoras, en relación con la preparación de acrilonitrilo, cuyo procedimiento comprende el paso de una mezcla conteniendo una relación molar de un mol de propileno, suficiente gas conteniendo oxígeno para proveer desde alrededor de 2 hasta alrededor de 4 moles de oxígeno por mol de propileno, desde alrededor de 7 moles de vapor de agua por mol de propileno y desde

30.



- alrededor de 1 hasta alrededor de 1,5 moles de amoniaco por mol de propileno, por encima de un catalizador que tiene la fórmula empírica  $MnMo_{10}Te_{1-10}Mn_{2-20}P_{2-20}O_{39-120}$  en la cual el manganeso está presente como un pirofosfato, a una temperatura de desde alrededor de 400 hasta alrededor de 480°C., con un tiempo de contacto de 8 a 54 segundos.
- 5.
- 4.- Mejoras, en relación con la preparación de acrilonitrilo, cuyo procedimiento comprende el paso de una mezcla de desde alrededor de 3 hasta 4 moles de oxígeno suministrado como aire, alrededor de 3 a 5 moles de vapor de agua y alrededor de 1 a 1,3 moles de amoniaco por mol de propileno, a través de un lecho de un catalizador que tiene la fórmula empírica  $MnMo_{10}Te_{3.3}P_{3.3}O_{30}$  en la cual P está presente como un pirofosfato, a una temperatura de desde alrededor de 375 hasta 425°C. y un tiempo de contacto de desde alrededor de 40 hasta 50 segundos.
- 10.
- 15.
- 5.- Mejoras, según la reivindicación 1, en cuyo procedimiento el catalizador está en un lecho fijado.
- 6.- Mejoras, según la reivindicación 1, en cuyo procedimiento el catalizador está impregnado en un soporte silíceo.
- 20.
- 7.- Mejoras, en relación con la preparación de metacrilonitrilo, cuyo procedimiento comprende el paso de una mezcla conteniendo una relación molar de un mol de isobutileno, un gas conteniendo oxígeno en una cantidad suficiente para proveer desde alrededor de 2 hasta alrededor de 4 moles de oxígeno por mol de isobutileno, hasta 5 moles de vapor de agua y desde 1 hasta 1,75 moles de amoniaco por mol de isobutileno, a través de un catalizador que tiene la fórmula empírica  $MnMo_{10}Te_{1-10}Mn_{2-20}P_{2-20}O_{39-120}$  en la cual P está representado como un fosfato, a una temperatura de desde alrededor de 400 hasta 500°C, y un tiempo de contacto de desde alrededor de 2 hasta alrededor de 70 segundos.
- 25.
- 30.



8.- Mejoras, según la reivindicación 7, en cuyo procedimiento el catalizador tiene la fórmula empírica  $MnMo_{10}Te_{3,3}Mn_{3,3}P_{3,3}O_{30}$

5. 9.- Mejoras, según la reivindicación 2, en cuyo procedimiento el catalizador contiene una mayor proporción de molibdato de manganeso y menores proporciones de óxido de telurio y pirofosfato de manganeso.

10. 10.- Mejoras, según la reivindicación 3, en cuyo procedimiento el catalizador contiene una mayor proporción de molibdato de manganeso y menores proporciones de óxido de telurio y pirofosfato de manganeso.

15. 11.- Mejoras, según la reivindicación 4, en cuyo procedimiento el catalizador contiene una mayor proporción de molibdato de manganeso y menores proporciones de óxido de telurio y pirofosfato de manganeso.

12.- Mejoras, introducidas en el objeto de la Patente Principal Nº 308.314 por "Procedimiento de preparación de nitrilos no saturados".

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de doce hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 30 de Agosto de 1966

THE B. F. GOODRICH COMPANY

p. a.

JAIMESERS

Empleo: JOSÉ RODRIGUEZ