



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 28 de octubre de 1.966, con el nº 332.833

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE LUMMUS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 385 Madison Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN NITRILO"

=====

Este invento se refiere a un procedimiento para formar nitrilos. Más específicamente, el invento se refiere a un procedimiento de amoniacación catalítica o reacción catalítica con amoniaco para convertir hidrocarburos en nitrilos.

5

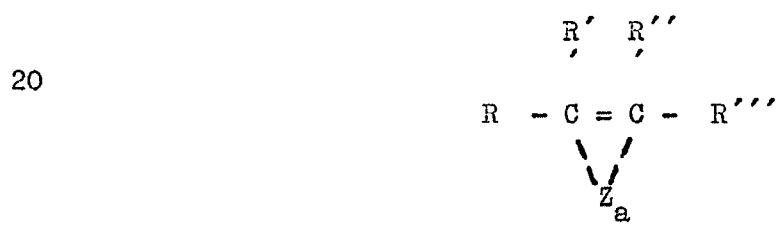
Es un objeto del presente invento crear un procedimiento catalítico selectivo para formar nitrilos. Otro objeto es crear un procedimiento que esté sustancialmente exento de formación de coque. Todavía otro objeto más es el de crear un procedimiento en el cual se emplean temperaturas más bajas que las temperaturas de reacción con amoniaco

10



convencionales. Un nuevo objeto es el de crear un procedimiento eficaz sustancialmente exento de formación de productos oxigenados indeseables. Otro objeto es el de crear un procedimiento continuo así caracterizado. Un objeto más específico es el de crear un procedimiento para convertir propileno en acrílo-nitrilo. Otros objetos resultarán evidentes a partir de la descripción que sigue.

De acuerdo con el presente invento, se crea un procedimiento para preparar nitrilos, que comprende: poner en contacto un hidrocarburo con amoniaco, en fase gaseosa a una temperatura entre aproximadamente 400°C y aproximadamente 500°C en presencia de un catalizador oxidico, con un tiempo de contacto entre aproximadamente 0,01 segundos y un tiempo de actividad del catalizador menor de aproximadamente 30 minutos. El hidrocarburo es uno que es estable a la descomposición térmica, en la fase vapor con dichas condiciones de reacción, y está representado por la formula general:



en la cual: R R' y R'' son cada uno H o un grupo alcoholilo, R''' es un grupo alcoholilo que tiene hasta 3 átomos de carbono, Z representa un grupo arilo que contiene los átomos de carbono del grupo olefínico >C=C< de la formula general, en cuyo caso R y R''' están ausentes, y a es 1; y a es 0 ó 1.

Los hidrocarburos útiles como materiales de carga individualmente o en forma de mezclas están representados

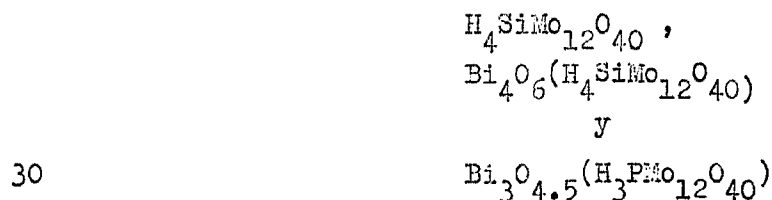


por la formula general antes citada. Tal como se indica, olefinas tipicas incluyen propileno y butilenos. Hidrocarburos aromáticos incluyen tolueno, xilenos, trimetilbencenos, etilbenceno y metilnaftalenos.

5 Los catalizadores empleados aquí incluyen los conocidos como catalizadores de reacción con amoniaco, es decir, catalizadores utilizados en la conversión de hidrocarburos y de amoniaco en nitrilos, sin adición sustancial de oxigeno a la carga de reacción. Dichos catalizadores incluyen 10 asociaciones de óxidos mixtos de molibdeno y/c de wolframio, y de vanadio, hierro y/o cobalto. Los catalizadores de óxido de molibdeno/óxido de vanadio son catalizadores eficaces.

Se pueden utilizar también en el presente procedimiento los denominados catalizadores de "amoniación-oxidación", 15 aunque no se utiliza como material de carga un gas que contiene oxigeno libre. Típicos de dichos catalizadores son los catalizadores de óxido de bismuto/molibdeno antes citados.

20 Además de dichos catalizadores de amoniación conocidos, se ha encontrado que se logran resultados superiores con los siguientes materiales catalíticos: asociaciones de óxido de molibdeno y óxido férrico o de óxido de bismuto, en forma de $Fe_2O_3 \cdot Mo_6O_{18}$, asociaciones de óxidos de hierro 25 y óxidos de arsénico, asociaciones de óxido estannico y óxido de vanadio,



28 NOV 1954
RECEIVED
U.S. DEPT. OF COMMERCE
BUREAU OF CHEMISTRY

Los catalizadores pueden ser utilizados por si solos, o pueden estar soportados o mezclados con un soporte inerte tal como carborundo, piedra pomez, arcilla o similares, en cuyo caso se pueden controlar de manera apropiada la estructura, el área superficial y el diámetro de poros. El soporte inerte puede servir para proporcionar al catalizador resistencia mecánica y resistencia a la abrasión. El catalizador, con o sin soporte, puede estar en la forma de finas partículas, tal como las apropiadas para su utilización en un lecho de reactor denominado "fluidificado", de pellas, granulos, etc.

Factores esenciales en la formación de nitrilos deseados son el tiempo de contacto y el tiempo de actividad del catalizador. El tiempo de contacto es el periodo de tiempo durante el cual una unidad de volumen de los reaccionantes está en contacto con una unidad de volumen de catalizador. El tiempo de actividad del catalizador es el tiempo durante el cual el catalizador está en utilización para convertir a un hidrocarburo y a amoniaco en el nitrilo deseado, antes de ser reactivado o regenerado. Se ha encontrado que el tiempo de contacto deberá ser desde aproximadamente 0,01 segundos a aproximadamente 30 segundos, preferiblemente de 0,1 a 10 segundos, con un tiempo de actividad del catalizador menor de aproximadamente 30 minutos preferiblemente menor de 10 minutos.

En los procedimientos anteriores, se han empleado breves tiempos de contacto del orden de los utilizados aquí; sin embargo los catalizadores han sido mantenidos en actividad durante varias horas antes de la reactivación o regeneración. En dichos procedimientos, el propileno es con-



vertido en acetonitrilo sin formación de acrílo-nitrilo. Adicionalmente, los tiempos de actividad mucho más largos a temperaturas elevadas han dado como resultado una sustancial formación de coque sobre el catalizador. La eliminación del coque quemándolo con oxígeno ha interferido con el equilibrio térmico del procedimiento y, en algunos casos, ha dado como resultado un deterioro para el catalizador.

En la presencia de amoníaco y de hidrocarburo, los catalizadores de óxidos mixtos de metales de transición son reducidos. La forma reducida es considerablemente menos activa que una forma más oxidada, que no precisa necesariamente ser el nivel de oxidación más alto del catalizador oxidado.

En el presente procedimiento, el tiempo relativamente corto de actividad del catalizador hace posible mantener un alto nivel catalítico, evitando también cualquier deposición sustancial de coque sobre el catalizador. La reactivación del catalizador con un gas que contiene oxígeno libre tal como aire u oxígeno se puede lograr fácilmente, por esto, en un periodo de tiempo más breve que en los procedimientos anteriores. Para reactivar un catalizador gastado, es ventajoso utilizar una cantidad suficiente de oxígeno para convertir el catalizador gastado a un estado oxidado.

En el presente procedimiento, se utiliza generalmente un exceso de amoníaco con relación a la cantidad estequiométrica de reaccionante hidrocarbonado. Sin embargo, se pueden utilizar entre aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 12:1 volúmenes de amoníaco por volumen de hidro-



carburo, especialmente una proporción de aproximadamente 1:1 a 6:1. Es económico, sin embargo, no utilizar un gran exceso de amoníaco, o de un hidrocarburo, particularmente en un trabajo continuo tal como se describe seguidamente con el fin de simplificar el reciclado de un reaccionante.

5

El reaccionante hidrocarbonado puede ser utilizado por si solo, o puede estar presente en mezcla con otros hidrocarburos inertes en la reacción, tales como parafinas o benceno. Preferiblemente, el sistema de reacción es diluido con un gas inerte tal como nitrógeno, o vapor de agua. Así, se ha encontrado que la utilización de vapor de agua tiene la ventaja de retener el oxígeno del catalizador durante un periodo de tiempo más largo que cuando el reaccionante hidrocarbonado es convertido en ausencia sustancial de vapor de agua añadido. Preferiblemente, se utilizan entre aproximadamente 3 y aproximadamente 10, y especialmente aproximadamente 5 volúmenes de vapor de agua por volumen de reaccionantes totales, es decir, hidrocarburo y amoníaco.

10

15

La utilización de un diluyente en el procedimiento de este invento es ventajosa en varios aspectos. Con un diluyente, el procedimiento se realiza con una producción neta de hidrógeno y sin generación neta de calor. El diluyente sirve también para retirar calor del procedimiento evitando de esta manera la necesidad de una superficie interna de transferencia de calor, y para disminuir las presiones parciales de los compuestos reductores, cargados y formados.

20

25

La temperatura de reacción para formar un nitrilo es un factor importante. Se han de evitar temperaturas inferiores a aproximadamente 400°C ya que los rendimientos son in-

30



suficientes. Se han de evitar también temperaturas superiores a aproximadamente 500°C, ya que los rendimientos son reducidos en virtud de la descomposición de reaccionantes y productos. Preferiblemente, se emplean temperaturas del orden de 450 a 460°C.

Las presiones de reacción oscilan generalmente entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 atmósferas absolutas. Se prefieren presiones de 1,5 a 2 atmósferas absolutas.

El procedimiento puede ser conducido de forma discontinua o continua. Esta última es particularmente ventajosa y está ilustrada generalmente en el dibujo anejo que constituye un diagrama de flujo esquemático. En el dibujo los hidrocarburos de la conducción 10 y amoníaco de la conducción 11 son mezclados en la conducción 12 y son cargados en el reactor 13, en el cual reaccionan en presencia de un catalizador introducido en 13 a partir de la conducción 14. El reactor 13 puede comprender una zona de precalentamiento inferior y una zona superior de reacción. El catalizador y los reaccionantes circulan concurrentemente a través del reactor 13, siendo separado el catalizador a través de la conducción 15 hacia una porción superior del reactivador 16. Aire u otro gas que contiene oxígeno activo apropiado es introducido desde la conducción 17 a una porción inferior del regenerador 16 y está en contacto en contracorriente con el catalizador a reactivar. Los gases formados durante la desactivación, denominados de manera general gases de combustión, son eliminados o evacuados a través de la conducción 18. El catalizador reactivado es reciclado desde 16 a través de la conducción 14 al reactor 13. Tal como se muestra, catalizador de repuesto puede ser añadido a la conducción 14

28



desde la conducción 19, y los finos de catalizador rechazado por cualquier razón pueden ser retirados a través de la conducción 20.

5 Los productos de reacción que comprenden producto de nitrilo, hidrogeno y agua junto con amoniaco sin reaccionar, son retirados desde el reactor 13 a través de la conducción 21 hacia el separador 22, desde el cual el nitrilo o nitrilos son descargados a través de la conducción 23. Hidrógeno, agua y amoniaco son retirados de 22 a través de
10 la conducción 24 al separador de hidrógeno 25. El hidrógeno es retirado de 25 a través de la conducción 26. Amoniaco y agua son recogidos del separador 25 a través de la conducción 27 y pueden ser hechos pasar a través de la conducción 28 a la conducción 12 para utilizarse en el reactor
15 13 o pueden ser hechos pasar a través de la conducción 29 a la unidad 30 de recuperación de amoniaco. El amoniaco es retirado de la unidad 30 a través de la conducción 31 y es combinado con carga de amoniaco en la conducción 11. El agua es retirada de la unidad 30 a través de la conducción
20 32. También se puede cargar diluyente a través de la conducción 33.

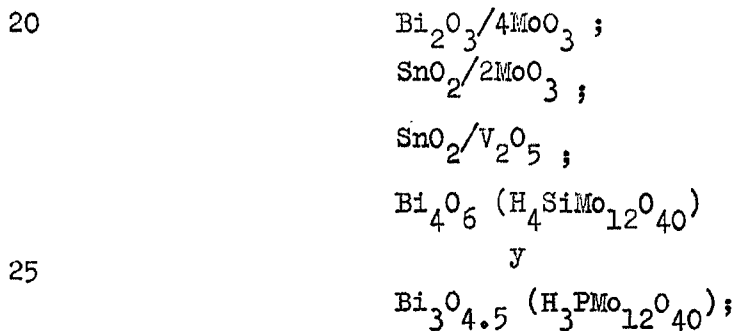
Durante la reactivación o reoxidación del catalizador, por ejemplo en la unidad 16 del dibujo, la temperatura deberá ser controlada para que no sea dañado el catalizador.
25 La temperatura máxima a utilizar variará con el catalizador empleado. Se prefiere aire como medio de oxidación; sin embargo, se pueden utilizar satisfactoriamente oxigeno y otros gases que contienen oxigeno libre.

Los siguientes ejemplos típicos y no limitativos
30 ilustran el invento.



Ejemplo 1.- Se efectuaron una serie de ensayos con propileno, amoniaco y una multiplicidad de catalizadores. Todos los ensayos se efectuaron con una carga de catalizador que comprendía 10ml. de catalizador en un esquema de procedimiento tal como se muestra en el dibujo. La carga del reactor que contenia el catalizador comprendía 15% de C_3H_6 , 10% de NH_3 y 75% de N_2 (% en volumen) a $25^\circ C$. El tiempo de contacto fué de aproximadamente 1 segundo. Los nitrilos fueron obtenidos en solución acuosa desde el reactor y fueron analizados por cromatografía gaseosa inmediatamente despues de la terminación de cada ensayo.

Los resultados registrados en la Tabla I revelan que un catalizador típico de amoniación, V_2O_5/MoO_3 es eficaz para la producción de acrílo-nitrilo cuando el tiempo de actividad del catalizador es menor de 12 minutos y el tiempo de contacto es de aproximadamente 1 segundo. Sorprendentemente, la proporción de producto de acrílo-nitrilo a producto de aceto-nitrilo aumenta sustancialmente con los catalizadores:



con dichos factores de tiempo.

Ejemplo 2.- Una mezcla de p-xileno y amoniaco fué hecha pasar hacia abajo a través de un lecho estático del catalizador de óxido de molibdeno/óxido de vanadio descri-



to en el ejemplo 6, a 460°C, con un tiempo de contacto de aproximadamente 3 segundos. Durante el primer periodo de 10 minutos, el producto era predominantemente tereftalo-nitrilo. Después se formó una mezcla de tereftalo-nitrilo y tolu-nitrilo. Finalmente, después de 1 hora aproximadamente, se formó solo sustancialmente tolu-nitrilo. Cuando se cargan aproximadamente 30 moles de amoniaco por mol de p-xileno, se producen aproximadamente 8 partes en peso de tereftalo-nitrilo por 1.000 partes en peso de catalizador. Cuando, sin embargo, parte del amoniaco es reemplazado por diluyente de nitrógeno de tal forma que la proporción molar de p-xileno/amoniaco/N₂ es de 1/3/30 y se emplean los mismos tiempos de contacto y los mismos tiempos de actividad, se producen aproximadamente 20 partes de tereftalo-nitrilo por 1.000 partes en peso de catalizador.

Los resultados están mostrados en la Tabla I, en la que AcN representa aceto-nitrilo, AN representa acrilonitrilo y PN representa propio-nitrilo. El tiempo mostrado en la tabla es el tiempo de actividad del catalizador.

Catalizador	Temp., °C.	TABLA I		Productos, cantidades molares relativas		
		Tiempo minutos	ACN	AN	PN	
V ₂ O ₅ /MoO ₃	462-465	2	4,5	4,7	0,6	
	"	12	4,0	1,9	0,7	
	"	22	4,5	1,2	1,3	
	"	32	5,4	0,9	1,8	
	"	42	6,3	0,6	2,1	
	"	52	6,2	0,5	2,1	
3Fe ₂ O ₃ /8MoO ₃	464-469	2	10,5	11,4	-	
	"	12	10,1	1,9	1,8	
	"	22	15,3	1,8	2,2	
	"	32	16,8	1,4	2,9	
	"	42	17,2	0,9	2,8	



TABLA I (continuación)

<u>Catalizador</u>	<u>Temp., °C</u>	<u>Tiempo minutos</u>	<u>Productos, cantidades molares relativas</u>		
			<u>AcN</u>	<u>AN</u>	<u>PN</u>
Bi ₂ O ₃ /4MoO ₃	465	2	5,1	21,4	0,4
	"	12	4,4	5,6	0,6
	"	22	3,5	3,4	0,7
	"	32	2,6	1,8	0,6
	"	42	1,8	0,8	0,4
SnO ₂ /2MoO ₃	467-477	2	14,2	32,5	-
	"	12	1,0	0,7	0,6
	"	22	0,4	0,2	0,5
	"	32	0,3	0,2	0,5
	"	42	0,2	0,2	0,3
SnO ₂ /V ₂ O ₅	461-471	2	3,5	14,3	-
	"	13	0,2	1,2	-
Bi ₄ O ₆ (H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀)	462	2	5,6	24,5	-
	"	12	2,1	2,8	-
	"	22	1,3	0,4	0,3
	"	32	0,7	0,1	0,3
Bi ₃ O _{4.5} (H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀)	457-465	2	4,8	11,8	0,2
	"	13	4,2	0,8	1,0
	"	23	7,0	-	1,3
	"	33	9,4	-	1,9
	"	44	10,2	-	1,8

Ejemplo 3.- Se repitió el ejemplo 2 excepto que la proporción de alimentación molar de p-xileno/amoniaco/agua fué de 1/3-/42 y el tiempo de contacto del p-xileno fué de 2,4 segundos. El tiempo de actividad del catalizador fué de aproximadamente 30 minutos. Se produjeron aproximadamente 30 partes en peso de tereftalo-nitrilo por 1.000 partes en peso de catalizador antes de que este último perdiese su capacidad para ayudar a la formación del dinitrilo. La introducción del vapor de agua aumentó en más



del triple la vida del catalizador, aumentó la velocidad de reacción, y redujo el reciclado de amoniaco en más de 10 veces.

5. Ejemplo 4.- El isobutileno fué convertido en metacrilo-nitrilo cargando aproximadamente 15% de isobutileno, 10% de NH_3 y 75% de H_2O (en volumen), como en el ejemplo 1. La temperatura era de aproximadamente 460°C y el tiempo de contacto era de aproximadamente 0,9 segundos. El catalizador era $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$. Durante el primer periodo de 30 minutos de actividad del catalizador, la conversión de isobutileno en metacrilo-nitrilo fué de aproximadamente 35%. No se formó metacrilo-nitrilo en ninguno de los 2 experiencias sucesivas de 30 minutos.

15. Ejemplo 5.- De acuerdo con el procedimiento del ejemplo 1, el isobutileno fué convertido en metacrilo-nitrilo. La carga comprendía 15% de isobutileno, 10% de NH_3 y 75% de N_2 . El catalizador era una asociación de $\text{Fe}_2\text{O}_3/ - \text{As}_2\text{O}_3$, que contenía 42% en peso de arsénico. La temperatura era de $460-473^\circ\text{C}$, y el tiempo de contacto era de aproximadamente 1 segundo. Los resultados están tabulados seguidamente, donde están registradas las cantidades molares relativas de producto.

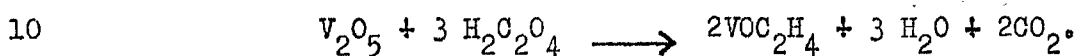
	Tiempo de actividad del catalizador, minutos		
	<u>2</u>	<u>18</u>	<u>2*</u>
25. Metacrilonitrilo	6,5	0,6	7,0
Acrilonitrilo	6,8	0,4	8,7
Acetonitrilo	0,3	0,1	0,3

30. Después de reoxidación del catalizador con aire durante 30 minutos a aproximadamente $460-470^\circ\text{C}$.



Ejemplo 6.—El catalizador de óxido de molibdeno/óxido de vanadio utilizado en el ejemplo 2 fué formado por el siguiente procedimiento.

A una suspensión de 187 g. de óxido de vanadio en 700 ml. de agua destilada, calentada en una placa de caleo hasta 80°C, se añadieron lentamente 379 g. de dihidrato de ácido oxálico. La solución viró a color azul y el dióxido de carbono escapó mientras se disolvía óxido de vanadio con formación de oxalato de vanadilo:



Después que todo el óxido de vanadio había pasado a la solución, se añadieron lentamente con agitación 181 g. de molibdato de amonio en 500 ml. de agua destilada. Se desarrolló un color negro, pero no se formó precipitado. El pH de las soluciones combinadas era de 1,6. Fué elevado a 6,3 por la adición gradual de amoníaco acuoso concentrado (190 ml.) Después de la adición de aproximadamente 100 ml. de amoníaco, el pH había aumentado hasta aproximadamente 4,4 y se formó un precipitado negro. Cuando con este valor, se interrumpió la agitación, toda la masa del recipiente de reacción utilizado se solidificó debido a la formación de una estructura micelar metaestable. La masa podría ser, licuada de nuevo continuando la agitación. La suspensión fué vertida en cubetas hornear y fué dejada reposar durante la noche. La evaporación de la fase acuosa se efectuó muy lentamente; durante 5 días, la temperatura fué llevada gradualmente hasta 100°C, y fué mantenida así durante 24 horas. Finalmente, el catalizador fué calcinado en un horno de mufla. La temperatura del horno de mufla fué llevada en un espacio de $3\frac{1}{2}$ horas desde 40°C hasta 400°C, y fué mante-



nida en 400°C durante 1 hora. La masa de catalizador fué despues enfriada y rota en trozos. Se utilizó la fracción de 3.360 a 2000 micras.

5 Resultará evidente a partir de lo que antecede que se ha encontrado un procedimiento eficaz para la producción de nitrilos y particularmente para la producción acrilonitrilo y de metacrilonitrilo, para los cuales existen varias utilizaciones. El procedimiento es tambien ventajoso para formar tereftalo nitrilo a partir de p-xileno y ftalo-nitrilo a partir de o-xileno. El acetonitrilo formado en el procedimiento es un disolvente útil.

10 Muchas modificaciones y variaciones del invento antes descrito se pueden efectuar sin apartarse del espiritu y alcance del mismo. Consiguientemente, se pretende que las reivindicaciones siguientes incluyan dichas modificaciones y variaciones.

15 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 29 de Octubre de 1.965, bajo el No. 505.649, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre la Propiedad Industrial.

N O T A

25 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:

30 1.- Un procedimiento para la preparación de un nitrilo por reacción catalítica de hidrocarburos con amoniaco (amoniación) caracterizado por las mejoras de poner



5.- El procedimiento definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en que el hidrocarburo y el amoniaco son puestos en contacto de esta manera en presencia de un diluyente gaseoso.

5 6.- El procedimiento definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en que el hidrocarburo y el amoniaco son puestos en contacto de esta manera en presencia de vapor de agua.

10 7.- El procedimiento definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en que el hidrocarburo y el amoniaco son puestos en contacto de esta manera en presencia de nitrógeno.

15 8.- El procedimiento definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en que el tiempo de actividad del catalizador es menor de aproximadamente 10 minutos.

9.- El procedimiento definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en que el tiempo de contacto es desde aproximadamente 0,1 segundos hasta aproximadamente 10 segundos.

20 10.- El procedimiento definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en que la temperatura es desde aproximadamente 450°C hasta aproximadamente 460°C.

25 11.- El procedimiento definido por una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en que el catalizador es retirado continuamente, es reactivado con oxigeno y es reciclado para mantener dicho tiempo de actividad del catalizador.

12.- Un procedimiento para la preparación de un nitrilo.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en los dibujos que se acompañan y para los fi-



DIC.

nes que se han especificado.

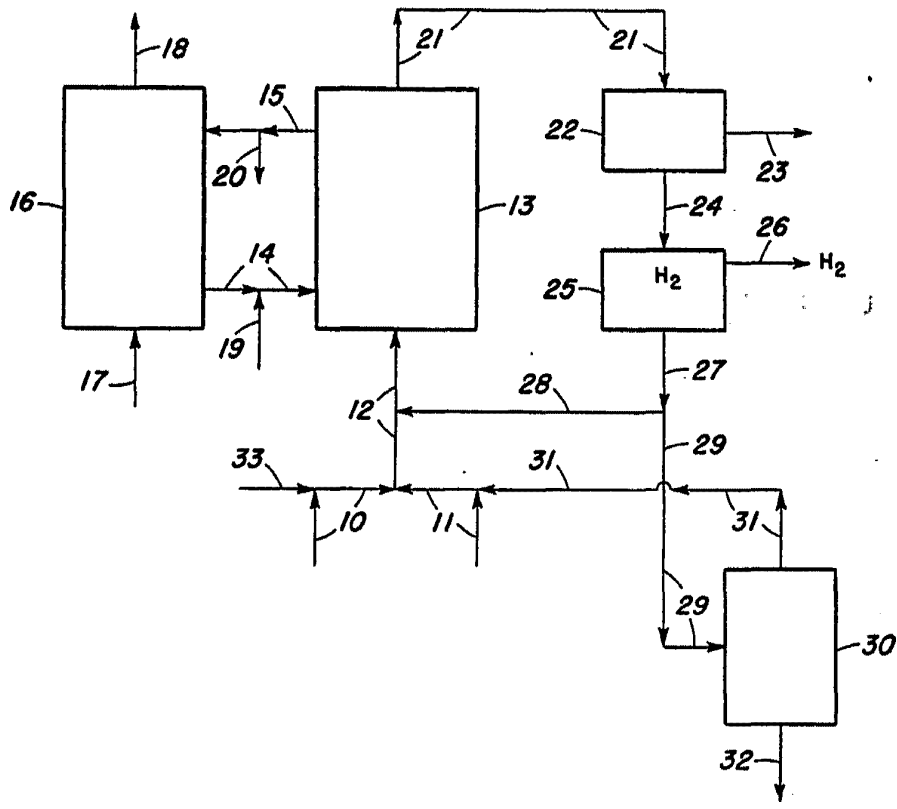
La presente Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

2 DIC. 1930

P. A.


Alberto de Elzaburu
Por Redact.



Handwritten signature or initials.