

346824

P.-36.663

Case Nº 6647-M

Memoria descriptiva



1968 FEB 1968

para solicitar PATENTE DE INVENCION **por 20 años**

a nombre de BORG-WARNER CORPORATION

entidad / ~~nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 200 South Michigan Avenue, Chicago,
Illinois, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ALFA-HALOACRILONITRI-
LO" (Clase Internacional C07c)

20.12.67

- 1 -



Esta invención está dirigida a la preparación de alfa-haloacrilonitrilos y, más particularmente, a la preparación de un alfa-haloacrilonitrilo por la deshidrohalogenación selectiva de un di-halopropionitrilo.

5 Anteriormente a esta invención, los nitrilos de ácidos carboxílicos alifáticos insaturados se prepararon por separación de haluro de hidrógeno a partir de nitrilos de ácidos carboxílicos, alifáticos que contienen halógeno. La separación del haluro de hidrógeno se consiguió por calentamiento de los nitrilos de ácidos halogenados a una temperatura por encima de 250°C en presencia de un catalizador capaz de separar el ácido. Tal procedimiento se muestra y describe en la Patente de los Estados Unidos 2.174.756, concedida a Pieroh.

15 Se conocía también preparar nitrilos alifáticos tales como acrilonitrilo por reacción de hidrocarburos alifáticos halogenados de bajo peso molecular con cianógeno o cianuro de hidrógeno a una temperatura de 400 a 1000°C en presencia de un catalizador tal como alúmina activada. En esta reacción se formó también el haluro de hidrógeno. Otro procedimiento similar es la reacción de un haluro de alqueno con cianuro de hidrógeno a temperaturas de 450° hasta 800°C para dar lugar a la formación del haluro de hidrógeno y la combinación del grupo cianuro por sustitución del grupo haluro en hidrocarburo alifático. Estos procedimientos se muestran y describen en las Patentes de los Estados Unidos 2.467.373 y 3.116.318 concedidas a Dutcher y otros, y Fierce y otros, respectivamente.

25 En los procedimientos antes mencionados de preparar nitrilos alifáticos tales como acrilonitrilo, el

346824



procedimiento se realizó a temperaturas relativamente altas en presencia de un catalizador para eliminar substancialmente todos los grupos halógenos del hidrocarburo alifático, dejando ya sea un nitrilo saturado o uno insaturado.

La presente invención está dirigida a la deshidrohalogenación selectiva de dihalopropionitrilo para eliminar átomos de hidrógeno y de halógeno y dejar un solo átomo de halógeno en la posición alfa sobre la molécula de propionitrilo. La invención se dirige específicamente al tratamiento de dihalopropionitrilo en su estado de vapor dentro de condiciones de temperaturas estrechamente controladas en presencia de un catalizador para eliminar selectivamente un solo átomo de halógeno del dihalopropionitrilo. Las temperaturas, dentro de las gamas establecidas en esta memoria, tienden a evitar la obstrucción del lecho de catalizador, y no provocan la deshidrohalogenación completa, sino que eliminan selectivamente los átomos de halógeno. Las condiciones de reacción de esta invención son tales que el átomo de halógeno restante estará en la posición alfa sobre el propionitrilo para proporcionar alfa-haloacrilonitrilo.

En el procedimiento de esta invención, la reacción se realiza en presencia de un catalizador tal como los haluros y/o óxidos de cobre, plomo, calcio, zinc, cadmio, hierro, cobalto, bismuto titanio, manganeso, bario, aluminio y similares, o materiales tensoactivos tales como gel de sílice, carbón activado, alúmina activada y similares bajo condiciones que favorecen la deshidrohalogenación selectiva del material de partida.

21.12.67

346824



La temperatura a la cual se realiza la reacción es generalmente desde aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 250°C, de modo que se deshidrohalogene selectivamente y se elimine un átomo de halógeno de la posición beta en la molécula de propionitrilo. La temperatura preferida es del orden de 150°C.

El dihalopropionitrilo en este procedimiento puede hacerse pasar a través de la zona de reacción en forma de un gas a una velocidad espacial horaria de aproximadamente 50 a 1000, sin embargo, se prefiere realizar el procedimiento a una velocidad espacial de aproximadamente 200 a 300. La velocidad espacial, como se emplea en esta memoria, se define como la relación del volumen de gases a temperatura y presión normales cargados por hora al volumen del recipiente de reacción. Puede usarse una alimentación líquida en el procedimiento de esta invención y si se usa una alimentación líquida, se vaporiza al entrar en la columna y la medida del tiempo de reacción se basa en el gas de vapor. Si se desea, el dihalopropionitrilo puede mezclarse con un gas diluyente inerte tal como el hidrógeno, helio, nitrógeno o similares. Cualquiera tipo de zona de reacción puede emplearse, sin embargo, se prefiere que la zona de reacción sea resistente a la corrosión o ataque por el reactivo o los productos de reacción. Los materiales como el cuarzo, vidrio de alto contenido en sílice, níquel o similares se han considerado útiles en la construcción de una zona de reacción. La zona de reacción puede calentarse eléctricamente o por gases de combustión aplicados exteriormente o a través de tubos calefactores situados dentro del reactor o, alternativamente, la zona de reacción

346824



puede llenarse con guijarros refractarios calientes que se calientan intermitentemente hasta la temperatura deseada.

La reacciones pueden, naturalmente, realizarse a presiones variables, sin embargo, se prefiere generalmen
5 te las bajas presiones, es decir, desde aproximadamente 0,5 hasta 0,7 atmósferas, las presiones menores a 0,5 o mayores de 0,7 atmósferas y hasta aproximadamente 2 atmósferas pueden emplearse también.

Los productos de reacción del reactor comprenden
10 el alfa-haloacrilonitrilo producido en la reacción así como el haluro de hidrógeno, halopropionitrilo no convertido, acrilonitrilo y cantidades de otros subproductos. El afluyente de la reacción se enfría a una temperatura suficientemente baja para condensar los productos de nitrilo,
15 pero no el haluro de hidrógeno. El producto de alfa-haloacrilonitrilo puede separarse del condensado por fraccionamiento u otra manera apropiada para obtener alfa-haloacrilonitrilo substancialmente puro. El haluro de hidrógeno puede recuperarse si se desea.

20 La presente invención es apropiada para la preparación de alfa-haloacrilonitrilo como se ha mencionado, sin embargo, los haloacrilonitrilos preferidos preparados son alfa-cloroacrilonitrilo y alfa-bromoacrilonitrilo.

Los ejemplos siguientes se establecen para ilustrar más claramente el método de producir alfa-haloacrilonitrilo y todas las partes son en peso, amenos que se indique de otro modo. Los ejemplos están destinados a ilustrar una preparación típica de un alfa-haloacrilonitrilo de acuerdo con esta invención.

346824



EJEMPLO 1

Un matraz de destilación de 250 ml se equipó con una envuelta de calentamiento eléctrico, un embudo de goteo de 125 ml y una columna de vidrio recta. La columna
5 tenía un diámetro de 19 mm por 432 mm de longitud. Se saturaron gránulos de alúmina activada, de bajo contenido de sosa, de un diámetro de 3,17 mm con una disolución al 2% de cloruro aluminico y se secaron en un horno a 100°C. La columna se empaquetó o rellenoó con los gránulos de alú-
10 mina activada, tratados, y el cabezal de destilación al vacío y el receptor de producto se montaron sobre la parte superior de la columna empaquetada. La columna empaquetada envolvió con una cinta de calentamiento eléctrico con un termopar para medir la temperatura de la pared de la
15 columna. Se cargaron 150 gramos de dicloropropionitrilo en el matraz de ebullición con 5 gramos de butilo terciario catequina (inhibidor de polimerización) junto con fragmentos para suavizar la ebullición. La columna empaquetada se calentó a 150°C y se mantuvo a esta temperatura durante
20 la reacción. El sistema se hizo funcionar a una presión absoluta de 560 mm de mercurio. Los compuestos del matraz de ebullición se calentaron hasta la ebullición y se reguló la envuelta calefactora para proporcionar un régimen de llegada de producto al receptor de aproximadamente 75 gramos
25 por hora. Como el compuesto en el matraz de ebullición se evaporó, se añadió dicloropropionitrilo adicional para mantener el nivel inicial de líquido en el matraz. Después de 2 horas, el producto obtenido se recogió y se analizó por

21.12.67



cromatografía en fase de vapor.

<u>Material de alimentación</u>	<u>Producto</u>
1,2% Acrilonitrilo	1,9% Acrilonitrilo
2,2% cis-beta-cloroacrilonitrilo	81,6% alfa-cloroacrilonitrilo.
96,6% alfa,beta-dicloropropionitrilo	0,4% alfa,beta-dicloroacrilonitrilo.
	2,2% alfa,beta,beta-tricloropropionitrilo.
	1,1% beta-cloropropionitrilo
	12,8% alfa,beta-dicloropropionitrilo.

Los ejemplos siguientes, es decir los ejemplos 2 hasta 5, se realizaron utilizando el mismo material de alimentación a temperaturas diferentes y los ejemplos 6 y 5 7 ilustran el uso de un líquido en oposición al material de alimentación de vapor bajo las mismas temperaturas de reacción como en el ejemplo 3.

346824



TABLA 1

Análisis del Producto % en peso	<u>Temperatura de la columna</u>					
				Líquid. Vapor		
	2 100°C.	3 150°C.	4 200°C.	5 250°C.	6 150°C.	7 150°C.
Acrilonitrilo	5,4	- -	2,8	2,8	1,9	3,4
alfa-cloroacri lonitrilo	78,1	79,8	63,5	81,9	86,1	89,2
trans-beta-clo roacrilonitrilo	- -	0,5	0,4	0,3	- -	1,4
alfa-beta-diclo roacrilonitrilo	1,2	0,9	0,5	0,4	0,4	0,6
cis-beta-cloroa crilonitrilo	4,4	3,7	2,2	0,8	- -	1,0
tricloropropio nitrilo	0,1	0,6	0,6	0,5	0,6	- -
beta-cloropro pionitrilo	- -	- -	- -	- -	0,8	0,9
alfa, beta-diclo ropropionitrilo	10,6	14,5	30,6	13,6	10,2	3,0
Conversion %	15,7	76,6	64,8	Columna obstrui da	87,9	96,0
Catalizador	Cloruro aluminico y Oxido de Cobre en carbón activado			Cloruro de ba rio en carbón activado		

EJEMPLO

Utilizando el mismo procedimiento de reacción que en los ejemplos anteriores, se realizó una reacción a mayor escala. La columna utilizada tenía 51 mm de diámetro

22.12.67

346824



interior y se rellenó hasta una profundidad de 60 cm. El catalizador empleado era cromito de cobre activado con bario y la reacción se realizó a aproximadamente 150°C y 36 mm de mercurio de presión absoluta. El tiempo de funcionamiento de esta reacción continua fue 53 horas. La alimentación y análisis de producto fueron como sigue:

<u>Análisis típico</u>	<u>Alimentación</u>	<u>Producto</u>
Acrilonitrilo	1,9	3,6
Alfa-cloroacrilonitrilo	10,6	89,3
trans-beta-cloroacrilonitrilo	1,6	0,0
alfa, beta-dicloroacrilonitrilo	0,0	0,0
cis-beta-cloroacrilonitrilo	0,0	0,0
alfa, alfa, beta-tricloropropionitrilo	0,0	0,3
beta-cloropropionitrilo	16,2	2,5
alfa, beta-dicloropropionitrilo	69,7	4,3

EJEMPLO 9

Utilizando el mismo procedimiento de reacción como se estableció en los ejemplos 1 y 7 anteriores, se hizo reaccionar alfa, beta-dibromopropionitrilo que contenía una cantidad menor de acrilonitrilo a 93°C usando cloruro bárico sobre carbón activado para producir 97,3% de un alfa-bromoacrilonitrilo y menores cantidades de alfa, beta-dibromopropionitrilo y acrilonitrilo sin reaccionar.

La tabla siguiente muestra el efecto que los diferentes catalizadores tienen en la reacción. Todos los catalizadores se emplearon en reacciones dentro de una co-

22.12.67



8

lumna de 19 mm a 150°C, usando una velocidad de alimentación de 60 gramos por hora. El material de alimentación fue el mismo que en el ejemplo 1 anterior.

346824



Tabla 2 Análisis de Productos (en peso)

Tipo de catalizador	Dicloropro- pionitrilo	Acriloni- trilo	alfa-cloro acriloni- trilo	Trans-beta clo- roacriloni- trilo	Alfa, beta di- cloroacriloni- trilo	Cis, beta clo- roacriloni- trilo	Tricloropro- pionitrilo	Beta-cloro propioni- trilo
Composición del material de alimentación	96,6	1,2	--	--	--	2,2	--	--
Sin catalizador (control)	91,6	6,3	2,1	--	0,2	--	3,0	2,3
Cloruro de bario en carbón orgánico activado	3,0	3,4	89,7	1,4	0,6	1,0	--	0,9
Polvo de cobre + Cl ₂ en carbón orgánico activado	2,2	4,1	89,3	0,3	0,4	0,2	0,3	1,0
Oxido de cobre en carbón orgánico activado	7,0	4,5	86,1	0,4	0,5	0,2	0,3	1,0
AlCl ₃ en carbón orgánico activado	14,5	0,2	79,6	0,5	0,9	3,7	0,6	--
Cloruro cúprico en alúmi- na activada	8,5	0,9	88,5	--	0,5	--	0,9	0,7
Radicales moleculares	21,4	0,3	73,9	--	0,5	--	2,9	1,0
Arcilla de montmorillonite activada con ácido	5,6	3,8	80,5	--	--	--	8,1	2,0

346824

-1/- (Poi)

346824

Tabla 2

Tipo de catalizador	Dicloropro- pionitrilo	Acriloni- trilo	alfa-cloro acriloni- trilo	Trans-b roacril lo
Composición del material de alimentación	96,6	1,2	--	-
Sin catalizador (Control)	91,6	0,8	2,1	-
Cloruro de bario en carbón orgánico activado	3,0	3,4	89,7	1
Polvo de cobre + Cl ₂ Ba en carbón orgánico activado	2,2	4,1	89,8	0
Oxido de cobre en carbón orgánico activado	7,0	4,5	86,1	0
AlCl ₃ en carbón orgánico activado	14,5	0,2	79,6	0
Cloruro cúprico en alúmi- na activada	8,5	0,9	88,5	-
Canicas moleculares	21,4	0,3	73,9	-
Arcilla de Montmorillonite activada con ácido	5,6	3,8	80,5	-

346824



368

Análisis de Productos (% en peso)

<u>oro</u>	<u>Trans-beta clo-</u> <u>roacrilonitri-</u> <u>lo</u>	<u>Alfa, beta di-</u> <u>cloroacriloni-</u> <u>trilo</u>	<u>Cis, beta clo-</u> <u>roacrilonitri</u> <u>lo</u>	<u>Tricloropro-</u> <u>pionitrilo</u>	<u>Beta-cloro</u> <u>propioni-</u> <u>trilo</u>
--	--	--	2,2	--	--
--	--	0,2	--	3,0	2,3
1,4	0,6	0,6	1,0	--	0,9
0,3	0,4	0,4	0,2	0,3	1,0
0,4	0,5	0,5	0,2	0,3	1,0
0,5	0,9	0,9	3,7	0,6	--
--	0,5	0,5	--	0,9	0,7
--	0,5	0,5	--	2,9	1,0
--	--	--	--	8,1	2,0

-1/- Ori

346824



Además de los catalizadores mencionados en la Tabla, se ha descubierto que son útiles en esta invención muchos otros catalizadores así como sus mezclas. Por ejemplo, los óxidos de bario, calcio, cobre y cromo y sus mezclas han sido útiles en esta invención. Un catalizador especialmente activo en esta clase es el cromito de cobre activado con bario que es una mezcla de óxidos de cobre, cromo y bario.

Se observará en los ejemplos 2 hasta 5 anteriores que la temperatura óptima es aproximadamente 150°C. Se ha descubierto que la columna tiene tendencia a congestionarse en la gama superior, es decir, +250°C. El rendimiento de alfa-haloacrilonitrilo en cada caso fué por encima de 75% de la cantidad de dihalopropionitrilo que entraba en el reactor de acuerdo con el método de esta invención.

Se debe entender que mientras la invención ha sido descrita en conexión con ciertas realizaciones específicas, esto es a modo de ilustración y no de ningún modo como limitación, y que el ámbito de la invención está definido por las reivindicaciones adjuntas que deben interpretarse tan ampliamente como corresponde a la técnica anterior.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 7 de Noviembre de 1966, con el número 592.309, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

346824



- N O T A -

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:

1.- Un procedimiento para preparar alfa-haloacrilonitrilo separando selectivamente un átomo de halógeno del dihalopropionitrilo que comprende la operación de calentar dicho dihalopropionitrilo a una temperatura de entre 50°C y 250°C y hacer pasar dicho dihalopropionitrilo a través de una zona de reacción que contiene un catalizador, para hacer así que el haluro de hidrógeno sea separado de dicho dihalopropionitrilo para producir un exceso del 70%, basado en la carga, de un alfa-haloacrilonitrilo.

2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual el alfa-halopropionitrilo es alfa-cloropropionitrilo y el rendimiento está por encima del 70% de alfa-cloroacrilonitrilo.

3.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual, el alfa-halopropionitrilo es alfa-bromopropionitrilo y el rendimiento está por encima del 70% de alfa-bromoacrilonitrilo.

4.- El procedimiento de la reivindicación 1, en

24.12.67



el cual dicho dihalopropionitrilo se introduce en la zona del reactor mientras está en su fase de vapor.

5 5.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual dicho dihalopropionitrilo se introduce en la zona del reactor mientras está en su fase líquida.

6.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual dicho alfa-dihalopropionitrilo se hace pasar a través de dicha zona a una velocidad espacial horaria de entre 50 y 1000.

10 7.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual el catalizador se selecciona del grupo que consiste en haluros u óxidos de cobre, plomo, calcio, zinc, cadmio, hierro, cobalto, bismuto, titanio, manganeso, bario, aluminio y similares, materiales tensioactivos, tales
15 como gel de sílice, carbón activado, alúmina activada, arcilla activada y similares.

20 8.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual la temperatura de la reacción es entre aproximadamente 100°C y 175°C y la presión es desde aproximadamente 0,2 atmósferas hasta aproximadamente 2 atmósferas.

9.- Un procedimiento para preparar alfa-haloacrilonitrilo.

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

346824

8 ENE



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

Madrid,

8 ENE 1968

P.A.

Alonso de Eizabasa
for [illegible]

346824

24.12.67
JJV.

- 15 -