

596215



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE C07
SUBCLASE C

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: UGINE KUHMANN

Domicilio: 10 Rue du General Foy, PARIS 8e, FRANCIA.

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE ACETONI-
TRILO".

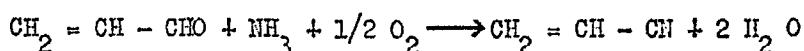
Prioridad: de la solicitud de patente francesa n^o
P.V. 149.679 del 26 Abril 1.968.

IG.



La presente invención se refiere a la obtención de acetonitrilo a partir de acroleína.

Es bien sabido que la oxidación de la acroleína en presencia de amoníaco conduce al nitrilo no saturado correspondiente (el acrilonitrilo) según la reacción global



y se han propuesto diversos catalizadores que permiten a temperatura relativamente elevada, obtener la transformación completa o casi completa de la acroleína en acrilonitrilo. Por ejemplo, en la patente francesa 1.410.967 del 19 de febrero de 1963, se hace pasar una mezcla de acroleína, de amoníaco, de aire y, eventualmente, de un gas inerte, por ejemplo de vapor de agua, a un catalizador constituido por una o varias sales oxigenadas de arsénico y de elementos menos electronegativos entre 200 y 450°C. En estas condiciones, los gases efluentes contienen acrilonitrilo, amoníaco no transformado y ácido cianhídrico; no se cita la presencia de acetonitrilo.

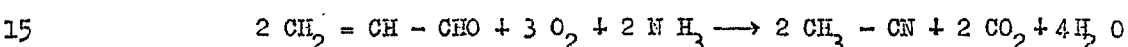
En la patente alemana del 3 de mayo de 1954, se opera sobre un catalizador a base de molibdeno o de un compuesto de molibdeno entre 350 y 450°C. En este procedimiento también la mezcla obtenida está constituida por acrilonitrilo, ácido cianhídrico, óxidos de carbono y amoníaco no transformado.

En la patente americana 3.094.552 se opera sobre un catalizador a base de compuestos de estaño y de antimonio a temperatura elevada, de preferencia entre 300 y 550°C. Se obtiene igualmente una mezcla de acrilonitrilo, de amoníaco no transformado, de ácido cianhídrico y de óxidos de carbono.

En numerosos procedimientos de este género se menciona la existencia de numerosas reacciones secundarias que llevan a la formación de pequeñas cantidades de cuerpos tales como: acetoni-

trilo, propionitrilo, buteno-nitrilos, nitrilos de 5 átomos de carbono o menos, alcoholes diversos, por ejemplo alcohol alílico, butanoles. La presencia de estos subproductos plantea difíciles problemas de separación cuando se quiere obtener acrilonitrilo puro
5 Es cierto que algunos de entre ellos pueden aislarse hasta un grado de pureza satisfactorio. Pero estos procedimientos no permiten la obtención de acetonitrilo sin producir al mismo tiempo cantidades mucho más importantes de acrilonitrilo y sin utilizar aparatos de muy gran capacidad con relación a la cantidad de
10 acetonitrilo deseada.

Se ha hallado que la oxidación de la acroleína en presencia de amoníaco puede conducirse de modo que el producto principal de la reacción sea el acetonitrilo, pudiendo esquematizarse las reacciones que intervienen por



Para conseguir este resultado, la solicitante constituye una mezcla de acroleína, de oxígeno, de amoníaco, eventualmente de un gas inerte y/o de vapor de agua y lo somete en fase vapor a la acción de un catalizador de amoxidación a una temperatura comprendida entre 200 y 450°C, de preferencia entre 250°C
20 y 350°C.

Los catalizadores conocidos de amoxidación, en general constituidos por lo menos por uno de los óxidos de molibdeno, de antimonio, de bismuto, de estaño, asociados o no con por lo
25 menos uno de los óxidos de metales tales como el hierro, el uranio, el cobre, el vanadio, el tungsteno, son utilizables. La solicitante ha probado completamente los que son a base de óxidos de estaño y de antimonio; prefiere entre éstos los que tienen una proporción Sb/Sn elevada, comprendida, por ejemplo, entre 6 y 0,1.

30 La mezcla inicial contiene hasta un 10 %, de preferen-



cia 0,5 a 5 % de acroleína en volúmenes; 20 a 80 %, de preferen-
cia 25 a 60 % de aire; 0 a 70 %, de preferencia 35 a 65 % de va-
por de agua; la proporción molar $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_6$ está comprendida entre
1 y 10, de preferencia entre 2 y 6.

5 El catalizador puede estar sustentado sobre un soporte
conocido en sí mismo. Puede utilizarse en lecho fijo o en lecho
fluido.

10 Puede introducirse la acroleína en la mezcla de par-
tida en estado libre o bajo la forma de un producto que permita
su formación en las condiciones de la reacción. Se puede citar
la cianhidrina de acroleína o carburos no saturados tal como el
propileno. El procedimiento de la solicitud es particularmente
interesante para la valoración de la cianhidrina de acroleína que
se forma, a título de subproducto, en los procedimientos indus-
15 triales que conducen del propileno al acrilonitrilo.

La mezcla gaseosa que sale del reactor puede ser
compleja. Comprende en general amoníaco y, eventualmente, acro-
leína, no transformados, óxidos de carbono, subproductos, por
ejemplo acrilonitrilo, . . . acetaldehído, ácido cianhídrico (en
20 particular cuando la mezcla inicial contiene cianhidrina de
acroleína o sus productos de disociación), y finalmente productos
iniciales no transformados.

Para separar esta mezcla, se pueden utilizar los
procedimientos conocidos de separación de mezclas complejas
25 contentivas de nitrilos, incluyendo estos procedimientos lavados
de gas, destilaciones simples, destilaciones extractivas, separa-
ciones azeotrópicas y/o secados. Se puede, en particular, mezclar
los gases que surgen de un reactor que funciona con destino a la
producción de acrilonitrilo a partir de propileno, a los gases
30 que salen de un reactor que funcione según la presente solicitud.



Los ejemplos que siguen, no limitativos, ilustran el procedimiento de la invención.

Ejemplo 1. Se ha introducido en un reactor de catálisis contentivo de catalizador constituido por óxidos de estaño y de antimonio (relación atómica Sb/Sn = 4/1) obtenido por ataque nítrico de los metales 112 g/h de acroleína con el aire, amoníaco, y vapor de agua, de manera que la mezcla gaseosa que entrara en el reactor tuviese la composición siguiente, en volumen:

acroleína :	3,5 %
vapor de agua :	39,5 %
aire :	50 %
amoníaco:	7 %

La temperatura de reacción era de 280° C.

Los grados de transformación de la acroleína eran los siguientes:

acetonitrilo :	45 %
acetaldehido :	15 %
acrilonitrilo :	2,5 %
CO + CO ₂ :	18 %
ácido cianhídrico :	1,5 %

18 % de la acroleína no se habían transformado.

Ejemplo 2. Se ha introducido en un reactor contentivo de un catalizador óxido de estaño - óxido de antimonio de relación atómica Sb/Sn = 4/1 los productos de disociación de 64 g/h de cianhidrina de acroleína por el vapor de agua, aire, amoníaco y vapor de agua, para constituir una mezcla gaseosa de composición:

Acroleína	2,5 % o sea 0,52 mol/hora
Acido cianhídrico	2,5 %
Vapor de agua	53,05 %
Aire	35,7 %



Amoniaco 6,25 %

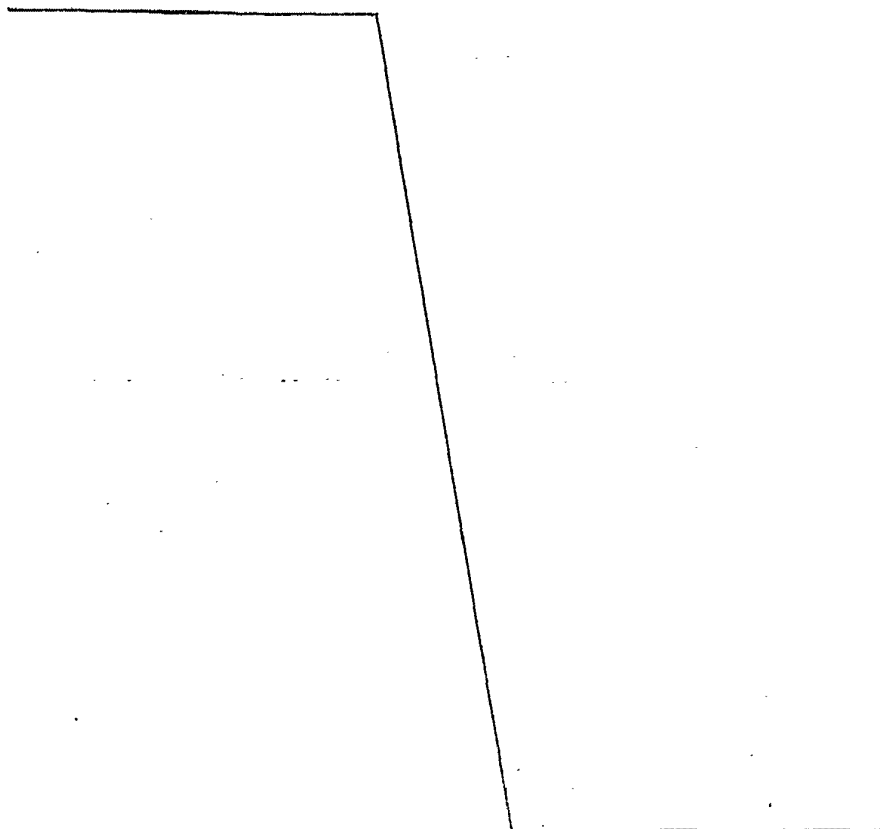
La temperatura de reacción era de 310°C.

Los grados de transformación de la acroleína alimentada bajo forma de cianhidrina, eran los siguientes:

5	Acetonitrilo	53,2 %
	Acetaldehido	12 %
	Acrilonitrilo	3,3 %
	CO	4,5 %
	CO ₂	13 %

10 Un 14 % de la acroleína no se había transformado. Se ha recogido así un 98 % del ácido cianhídrico introducido bajo la forma de cianhidrina, estando el resto oxidado en CO y CO₂.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes





REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento de obtención de acetonitrilo que consiste en oxidar catalíticamente en presencia de amoníaco en fase de vapor acroleína o un producto que libere acroleína a una temperatura comprendida entre 200 y 450°C, de preferencia entre 250 y 350°C, conteniendo el catalizador por lo menos uno de los óxidos de molibdeno, de antimonio, de bismuto, de estaño, eventualmente asociado con por lo menos otro óxido de un metal tal como el hierro, el cobre, el vanadio, el uranio, el tungsteno.

10 2. En un procedimiento según la reivindicación 1, las características complementarias siguientes, consideradas aisladamente o en sus diversas combinaciones técnicamente posibles:

- 15 - a) la mezcla reaccional contiene además un gas inerte y/o vapor de agua
- b) se introduce la acroleína bajo la forma de cianhidrina de acroleína.

3. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE ACETONITRILLO".

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de siete páginas mecanografiadas.

Madrid, 18 de Abril 1.969

BERNARDO UNGRIA

P.P.

25

30