

406547 PATENTE DE INVENCION  
SC 3969.

Int. Cl.: C01B



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA MEZCLA DE  
NITRILOS ALIFATICOS INSATURADOS.-

---

*Solicitante* RHONE-POULENC S.A., entidad francesa, residente en  
22, Avenue Montaigne, París 8e, Francia.-

---

La presente invención se refiere a un procedi-  
miento para la preparación de nitrilos insaturados a  
partir del butadieno y principalmente de una mezcla de  
crotonitrilo, de fumaronitrilo y de maleonitrilo.

5. El crotonitrilo, el fumaronitrilo y el maleoni-

406547



trilo se utilizan como monómeros para la obtención de polímeros y de resinas diversas. Revisten por tanto un gran interés industrial.

5. El crotonitrilo puede prepararse por reacción del cloruro de cianurilo con el propileno (patente americana 2.745.864) o también por amoxidación del crotonaldehído (patente inglesa 709.337). Se han propuesto diversos procedimientos de preparación del maleonitrilo y del fumaronitrilo. Se pueden citar principalmente la condensación del beta-cloroacrilonitrilo con un cianuro alcalino o alcalino-terreo, la condensación del diyodo-1,2 etileno con el cianuro de cobre, la deshidratación de las diamidas de los ácidos maleico y fumárico en presencia de anhídridos de ácidos carboxílicos entre 150 y 300°C o en presencia de pentóxido de fósforo.
- 10.
- 15.

- La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de una mezcla de crotonitrilo, de fumaronitrilo y de maleonitrilo a partir de una materia prima corriente como el butadieno, caracterizado porque se hace pasar una mezcla gaseosa que comprende butadieno, amoníaco y oxígeno o un gas que le contenga sobre un catalizador de amoxidación.
- 20.

- Ya se han propuesto numerosos procedimientos para la preparación de nitrilos insaturados por amoxidación de olefinas o de diolefinas, pero en todos los casos se trataba de compuestos que comprendían al menos un grupo metilo oxidable, tal como el propileno, el isobuteno, el buteno, el hexadieno-1,4, el heptadieno-2,4
- 25.
30. (cf patente francesa 1.428.623). El procedimiento de la



406547

presente invención realiza, a diferencia de los procedimientos anteriores, la amoxidación de un dieno con dobles enlaces terminales exentos de agrupamientos metilo oxidables.

5. Como catalizadores se pueden utilizar los catalizadores habitualmente empleados en los procedimientos de amoxidación del propileno y de los hidrocarburos alquil-aromáticos tales como el toeluno o los xilenos. Tales catalizadores se han descrito en numerosas patentes.
10. Así en la patente francesa nº 1.248.313, se ha propuesto el empleo de una mezcla de óxidos de molibdeno y de óxidos de cobalto y/o de un compuesto a base de molibdeno, de cobalto y de oxígeno tal como el molibdato de cobalto; en la patente francesa 1.219.512 se describe la utilización de óxido de molibdeno conjuntamente con la de los metales alcalinos, sobre soportes tales como la sílice o la alúmina; en la patente francesa 1.222.460 se describe el empleo de catalizadores a base de molibdeno asociado a fósforo y a bismuto en un compuesto como el fosfomolibdato de bismuto; igualmente se ha propuesto el empleo de óxido de antimonio asociado a otros óxidos metálicos como el óxido estánnico (cf. Patente francesa 1.261.568). Un gran número de combinaciones se han propuesto que implican la utilización de óxidos metálicos más diversos tales como los óxidos de tungsteno, de molibdeno, de telurio, de cobre, de hierro, de silicio, de arsénico, de manganeso, de titanio, de níquel, de vanadio y de tantalio, estos diversos óxidos pueden mezclarse entre sí o en forma de combinaciones tales como las sales de heteropoliácidos de los metales anteriormente citados: tungsteno,
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

406547



molibdatos, fosfomolibdatos, fosfotungstatos.

De una manera más general los catalizadores de amoxidación utilizables para llevar a cabo el procedimiento de la invención pueden clasificarse en dos grupos principales:

5. - Un primer grupo está constituido por los óxidos de los metales de los grupos I B, II B, III B, IV B, V B, VI B, VII B, VIII y de los grupos de los lantánidos y de los actínidos de la clasificación periódica (Handbook of Chemistry and Physics, 45th Edition - página B-?) solos, en mezclas o en forma de combinaciones. Más específicamente se pueden citar los óxidos de cobre, hierro, cobalto, níquel, manganeso, cromo, vanadio, niobio, molibdeno, tántalo, tungsteno, cerio y uranio. A estos óxidos metálicos pueden añadirse adyuvantes tomados del grupo
10. de los óxidos de estaño, de fósforo, de arsénico, de bismuto y de telurio. Como ejemplos específicos de catalizadores de este primer grupo se pueden citar en particular el óxido de molibdeno ( $MoO_3$ ); los óxidos de vanadio ( $V_2O_5$ ;  $V_2O_3$ ;  $V_2O_2$ ); los óxidos de tungsteno ( $WO_2$ ;  $WO_3$ );
15. el óxido de tántalo ( $Ta_2O_5$ ); el óxido de niobio ( $Nb_2O_5$ ). Preferentemente se utilizan catalizadores constituidos por una parte por óxidos de molibdeno y por otra parte por uno de los restantes óxidos metálicos citados anteriormente y/o adyuvantes tales como un óxido de fósforo,
20. de estaño, de arsénico, de telurio o de bismuto. Así para la realización del procedimiento según la invención se utilizan preferentemente las mezclas de óxidos que resultan de la calcinación del ácido fosfomolibdico,
25. del fosfomolibdato de bismuto, del arseniomolibdato de
- 30.



406547

bismuto. A título de ejemplos específicos de catalizadores que convienen particularmente bien para la realización del procedimiento según la invención se pueden citar las mezclas de óxidos de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) y de pentóxido de vanadio cuyo contenido en cada uno de estos óxidos puede variar entre amplios límites, por ejemplo de

5. 1 a 99 % (o preferentemente entre 10 y 90 %).

- El segundo grupo de catalizadores utilizables en el procedimiento según la invención está constituido por las combinaciones del óxido de antimonio con óxidos de metales tales como Fe, Mn, Co, Sn o U. Se pueden citar principalmente los catalizadores del tipo Sb/Fe/O, Sb/Sn/O, Sb/U/O.

10.

Cualquiera que sea el catalizador elegido puede utilizarse bien depositado sobre un soporte inerte, bien sin soporte. En el primer caso se utilizan las sustancias habituales y principalmente la sílice o los soportes silícicos (Kaolin) o la alúmina. En todos los casos el catalizador puede utilizarse bien en forma de

15. un lecho fluidizado bien en forma de un lecho fijo.

20.

El tiempo de contacto aparente del flujo gaseoso con el catalizador, definido como la duración en segundos durante la cual una unidad de volumen de mezcla gaseosa (medida en las condiciones normales de presión y de temperatura) está en contacto con la unidad de volumen aparente de catalizador, puede estar comprendido entre 0,001 segundos y 20 segundos, y, preferentemente, entre 0,001 y 10 segundos.

25.

La composición de la corriente gaseosa puesta en contacto con el catalizador puede variar entre amplios

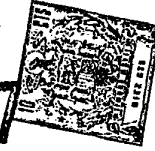
30.

406547.



- límites, teniendo en cuenta sin embargo los riesgos de explosión inherentes a la presencia de mezclas oxígeno/butadieno y oxígeno/amoniaco en las condiciones de la reacción. Estas relaciones molares oxígeno/butadieno y amoniaco/butadieno pueden variar entre límites muy amplios. Así la relación molar oxígeno/butadieno puede variar de 0,1 a 100, pero puede situarse igualmente fuera de estos límites, aunque esto no presenta interés particular. Aunque cualquier relación molar amoniaco/butadieno puede adoptarse, relaciones molares comprendidas entre 1 y 20 convienen generalmente bien. La concentración del butadieno en la corriente gaseosa no es crítica, generalmente hasta operar a concentraciones volúmicas comprendidas entre 0,1 y 20 %.
5. Generalmente es posible conducir la reacción en presencia de vapor de agua. En este caso se puede recurrir a relaciones molares agua/butadieno comprendidas entre 0,1 y 10, aunque se puede operar fuera de estos límites.
10. La cantidad de los diferentes nitrilos formados puede variar un poco según las condiciones de la reacción. A continuación se designará por selectividad de la reacción frente a la formación de los nitrilos, el número de moles de cada nitrilo formado por cada 100 moles de butadieno transformado, esta cantidad de butadieno desaparecido se determina a su vez a partir de la cantidad total de los productos formados en el transcurso de la reacción.
15. La temperatura de la reacción puede estar comprendida entre 200 y 600°C y preferentemente entre 350 y
- 20.
- 25.
- 30.

406547



500°C. La presión puede ser superior a igual a la presión atmosférica.

5. El procedimiento según la invención puede realizarse de forma continua a discontinua. En todos los casos el butadieno no transformado se recicla a la zona de oxidación.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención y muestran como puede ponerse en práctica.

EJEMPLO 1

10. En un reactor tubular de vidrio de 2 cm de diámetro provisto de una vaina termométrica axial de 0,8 mm de diámetro exterior, se cargan 100 gm de catalizador (0,1 cm<sup>3</sup>) diluido con 1 cm<sup>3</sup> con granos de cuarzo, y obtenido de la forma siguiente:

15. Se disuelve a ebullición pentóxido de vanadio en una solución acuosa de ácido clorhídrico y a continuación se añade molibdato amónico. Se sumerge en la solución alúmina de dimensiones particulares comprendidas entre 0,3 y 0,6 mm y a continuación se evapora bajo agitación. El residuo obtenido se calienta entonces a 200°C y a continuación se calcina a 500°C durante 12 horas.

20. Se obtienen un catalizador que comprende en total 15 % en peso de pentóxido de vanadio y MoO<sub>3</sub>, siendo el contenido ponderal en MoO<sub>3</sub> referido al conjunto MoO<sub>3</sub> + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> del 25 %.

25. Se lleva el contenido del reactor tubular a 450°C por medio de un horno eléctrico y a continuación se hace pasar sobre el lecho catalítico una mezcla gaseosa cuya composición volumétrica es la siguiente:

406547



- butadieno 2 %
- oxígeno 19 %
- amoniaco 4 %
- nitrógeno 74 %
- 5. - agua 1 %

El caudal del flujo gaseoso es de 9 l/h en las condiciones normales de presión y de temperatura (es decir un tiempo de contacto de los reactivos con el catalizador de 0,04 segundos).

10. La corriente gaseosa efluente se analiza y los productos que contiene se valoran por cromatografía en fase vapor. La caracterización de los productos de la reacción se efectúa por espectrografía de masa por referencia a los espectros de muestras de productos puros.

15. Para un grado de transformación del butadieno del 20 % se obtiene una selectividad en CO + CO<sub>2</sub> del 18 %, en crotonitrilo del 13 % y en fumaronitrilo + maleonitrilo del 18 %. Junto a estos nitrilos se ha puesto en evidencia la presencia de trazas de acrilonitrilo y de furano.

20. EJEMPLO 2

Se opera como en el ejemplo 1 utilizando un catalizador preparado de la forma siguiente:

25. Se precipitan los hidróxidos de hierro y de antimonio por introducción de una solución amoniacal en una solución acuosa de cloruro de hierro y de cloruro de antimonio. Se separa el precipitado por filtración, se lava sobre filtro con agua destilada y a continuación se escurre. Se le seca a continuación por calentamiento a 100°C en estufa y a continuación se le calcina a 850°C durante 15 horas. El producto obtenido se muele y después se tamiza para recoger un catalizador de granulometría compren-
- 30.

406547



dida entre 0,3 y 0,6 mm. La relación atómica Sb/Fe es de 3.

5. Para un grado de transformación del 16 % la selectividad en crotonitrilo es del 11 % y la selectividad en maleonitrilo + fumaronitrilo del 9 %. Se han identificado acrilonitrilo y furano junto a los nitrilos.

EJEMPLO 3

10. Se opera como en el ejemplo 1 utilizando 2 g de un catalizador obtenido de la forma siguiente:

15. Se disuelven 24,3 g de nitrato de bismuto en 30 cm<sup>3</sup> de ácido nítrico concentrado y a continuación se añaden 7,9 g de ácido molibdico y 1 g de ácido fosfórico. Se calienta al baño maria y a continuación se evapora a sequedad y se calcina bajo aire durante 15 horas a 540°C. El producto obtenido se muele y a continuación se tamiza para obtener un catalizador de granulometría comprendida entre 0,3 y 0,6 mm.

20. Para un grado de transformación del butadieno del 9 % la selectividad en CO + CO<sub>2</sub> es del 18 %, la selectividad en crotonitrilo es del 11 % y la selectividad en maleonitrilo + fumaronitrilo es del 51 %.

NOTA

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Francia, con
- 30.

MM

406547



fecha 9 de septiembre de 1.971, bajo el número 71 32586; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA MEZCLA DE NITRILOS ALIFATICOS INSATURADOS; caracterizándose por lo siguiente:

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1.- Procedimiento para la obtención de una mezcla de nitrilos alifáticos insaturados, del grupo del crotonitrilo, del maleonitrilo y del fumaronitrilo, caracterizado porque se hace pasar una mezcla gaseosa constituida por butadieno-1,3, amoníaco, oxígeno o un gas que le contenga, y eventualmente vapor de agua, sobre un catalizador de amoxidación, a una temperatura comprendida entre 200 y 600°C y bajo una presión superior o igual a la presión atmosférica.
  - 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador se toma del grupo constituido por el óxido de molibdeno, el óxido de vanadio, el ácido fosfomolibdico, el fosfomolibdeno, el óxido de vanadio, el ácido fosfomolibdico, el fosfomolibdato de bismuto eventualmente depositado sobre un soporte inerte.
  - 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador está constituido por una mezcla de óxido de vanadio y de óxido de molibdeno.
  - 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador está constituido por mezclas de óxido de antimonio y de óxido de hierro.

MM

406547



5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tiempo de contacto aparente de la mezcla gaseosa con el catalizador está comprendido entre 0,001 y 20 segundos.

5.

6.- Procedimiento para la obtención de una mezcla de nitrilos alifáticos insaturados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid, -9 SET. 1972

RHONE-POULENC, S.A.-

L. GOMEZ ACEBO Y MOJET  
Ingenieros de las Escuelas de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos

RAM