

PATENTE DE INVENCION

Ref: O.Z. 23 886, 2 FEB



331 496

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento continuo para la obtención de adipodinitrilo".

=====

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Ludwghafen/Rhein, República Federal Alemana.

=====

La presente invención se refiere a la obtención de adipodinitrilo y en particular, a la hidrogenación de 1,4-dicianobutenos a adipodinitrilo.

Es conocida la obtención del adipodinitrilo a partir de dinitrilo dihidromucónico (1,4-diciano-

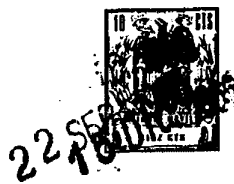
5.



-buteno), mediante hidrogenación de este último en presencia de catalizadores de paladio sobre soportes. Este procedimiento proporciona buenos rendimientos, pero tiene el inconveniente de que los catalizadores son poco duraderos.

5. Encontróse, sin embargo, que en el proceso continuo de obtención de adipodinitrilo por hidrogenación de 1,4-diciano-butenos en fase líquida a temperaturas comprendidas entre 50 y 200°C, en presencia de un catalizador de paladio sobre un soporte, para cuya realización se emplea al menos 1 mol de hidrógeno por cada mol de 1,4-dicianobuteno, la vida del catalizador resulta ser considerablemente más larga que en el caso de utilizar los catalizadores conocidos, si se emplean catalizadores de paladio y plata, a los que se añade eventualmente níquel y/o cobalto en forma de los óxidos o metales, y que se encuentran aplicados convenientemente sobre un soporte calentado a altas temperaturas y que contiene gel de sílice.

10. Como material de partida, se puede utilizar tanto el 1,4-diciano-1-buteno como el 1,4-diciano-2-buteno o mezclas de estos compuestos. En cuanto al hidrógeno, se suele emplear al menos el doble de la cantidad necesaria en vista de la estequiometría del proceso, aunque en la práctica, el procedimiento puede llevarse a cabo con cualquier cantidad de hidrógeno, con tal que sea igual o superior a la cantidad necesaria desde el punto de vista estequiométrico. Ni siquiera el empleo del hidrógeno en un exceso de 25 hasta 50 moles provoca una hidrogenación ulterior de los grupos nitrilo a

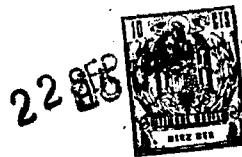


grupos amino.

Las temperaturas de reacción a elegir dependen en parte de las demás condiciones de la reacción. Por regla general, será conveniente operar a temperaturas comprendidas entre 50 y 170°C, especialmente entre 75 y 150°C.

La hidrogenación se efectúa, por lo general, a presión elevada, especialmente a una presión del orden de 50 hasta 300 atms.rel., aunque tampoco hay inconveniente en realizar el procedimiento a presión atmosférica.

Aunque existe la posibilidad de hidrogenar los 1,4-dicianobutenos en estado fundido, se suele llevar a cabo la hidrogenación de los 1,4-dicianobutenos en disolución, es decir en forma disuelta en disolventes inertes, en cuyo respecto lo más sencillo es emplear el producto final, esto es, el adipodinitrilo; sin embargo, no hay tampoco inconveniente en utilizar otros nitrilos de ácidos carboxílicos inferiores saturados, por ejemplo acetonitrilo o propionitrilo. Además, son apropiados los hidrocarburos aromáticos eventualmente substituidos por alquilo, especialmente los que contienen de 6 hasta 8 átomos de carbono, y los hidrocarburos saturados alifáticos o cicloalifáticos, especialmente los que contienen 5 hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo: benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, ciclooctano, o hexano, heptano, octano. Puede operarse asimismo con alcoholes alifáticos inferiores tales como metanol, etanol, propanol o isopropanol. En caso de elegir el adipodinitrilo como disolvente, basta emplear



un producto de reacción que contiene adipodinitrilo, en la forma en la que se obtiene directamente de la hidrogenación de 1,4-dicianobutenos. El contenido en 1,4-dicianobutenos de las disoluciones sometidas a

5. la hidrogenación está comprendido preferentemente entre el 3 y 50 % en peso, especialmente entre el 3 y 20 % en peso.

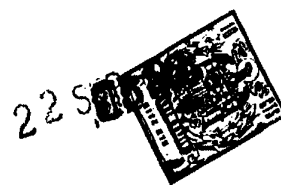
Puede operarse con catalizadores aplicados o no sobre soportes, especialmente soportes silicatados. El paladio se emplea en una cantidad comprendida entre el 1 y 30 % en peso, convenientemente entre el 3 y 15 % en peso, respecto a la plata. Parte del paladio, por ejemplo hasta el 70 por ciento de la cantidad máxima de paladio empleada, puede substituirse

10. por níquel y/o cobalto, pudiendo el contenido en níquel y/o cobalto del catalizador ascender a 3 hasta 25 veces la cantidad en peso del paladio. Existe además la posibilidad de aumentar la eficacia del catalizador añadiendo un 1 hasta 50 % en peso, especialmente un 5 hasta 25 % en peso, respecto a la plata, de óxido de manganeso y/o de vanadio.

15. 20.

En caso de utilizar un soporte para los componentes activos del catalizador, lo mejor es emplear un soporte silicatado, especialmente gel de sílice, siendo también adecuados los silicatos artificiales o naturales, tales como tierra decolorante, tierra de batán, silicatos artificiales de aluminio, cinc o magnesio. Antes de impregnar estos soportes con los componentes activos, conviene calentarlos a una temperatura no inferior a 900°C, ventajosamente a 1000°C hasta 1300°C,

25. 30.



para reducir a un mínimo su capacidad de absorción de agua. No hay tampoco inconveniente en operar con un soporte de alúmina calentada a temperaturas muy altas. Entre los métodos apropiados para preparar un catalizador adecuado figura por ejemplo, el de impregnar el

5. soporte con disoluciones salinas de los metales catalíticamente activos y de realizar, a continuación, la conversión en los óxidos mediante calentamiento, en una corriente de aire u oxígeno, a 300 hasta 700°C,

10. especialmente 400 hasta 600°C. Conviene calentar el soporte a la citada temperatura superior a 900°C antes de llevar a cabo la impregnación.

Entre las sales de plata indicadas figuran, por ejemplo, el carbonato, el nitrato y el acetato. El paladio puede emplearse por ejemplo, en forma de una disolución de nitrato de paladio que contiene ácido nítrico. En caso de añadir cobalto, níquel, manganeso y/o vanadio, éstos se emplean en forma de las sales correspondientes, por ejemplo, nitratos, acetatos, oxalatos, sulfatos, o bien vanadato de amonio o vanadato de sodio. Si se opera con catalizadores sobre soportes,

15. se aplica sobre estos últimos un 2 hasta 25 % en peso, especialmente un 3 hasta 15 % en peso (calculado como óxido y referido al catalizador entero) de componentes

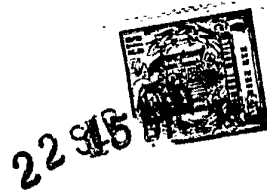
20. activos.

25.

Existe también la posibilidad de reducir parcial o totalmente los catalizadores oxidados, antes de su empleo.

El catalizador se utiliza, por ejemplo, en forma de esferas, pastillas o trozos extruidos.

30.



Se consigue una mejora ulterior de la actividad del catalizador si se le añade pequeñas cantidades, por ejemplo un 1 hasta 70 %, respecto al paladio, de promotores, por ejemplo compuestos de los metales de los grupos principales I hasta III y/o del grupo VI del Sistema Periódico, tales como sodio, potasio, calcio, aluminio, cromo, molibdeno. Los catalizadores pueden reactivarse en el transcurso de pocas horas, mediante oxidación con aire, a temperaturas comprendidas entre 120 y 350°C.

Ejemplo 1:

En un tubo vertical de 24 mm de diámetro interior y 1 500 mm de altura se introducen 500 cm³ de un catalizador aplicado sobre trozos extruidos endurecidos de gel de sílice y que contiene un 0,3 % de Pd, un 5 % de Ag y un 1 % de Mn. A una temperatura de 120°C, y 300 atms.rel., se inyectan con ayuda de una bomba de dosificación, 30 g/hora de una mezcla de partes iguales de 1,4-dicianobuteno-(1) y 1,4-dicianobuteno-(2), mientras que al mismo tiempo, se hace pasar a través del reactor 100 l/hora de hidrógeno. El producto resultante de la hidrogenación se somete a un análisis gascromatográfico que da como resultado: más del 98 % = adipodinitrilo; el resto = material de partida. Punto de solidificación del producto de reacción: 0°C. La actividad del catalizador permanece inalterada durante más de 5 400 horas.

Ejemplo 2:

En un tubo vertical de 24 mm de diámetro interior y 1 500 mm de altura se introducen 500 cm³ de un



5. catalizador aplicado sobre trozos extruidos endurecidos de gel de sílice y que contiene un 0,3% en peso de paladio y un 5 % en peso de plata. A una temperatura de 120°C, y a 300 atms.rel., se inyectan con ayuda de una bomba de dosificación, 50 g/hora de una mezcla de partes iguales de 1,4-dicianobuteno-(1) y 1,4-dicianobuteno-(2). Al mismo tiempo, se hace pasar a través del reactor 200 l/hora de hidrógeno. El producto resultante de la hidrogenación se somete a un análisis
10. gas-cromatográfico que da como resultado: más del 97 % = adipodinitrilo; el resto = material de partida. Punto de solidificación del adipodinitrilo bruto: 0°C.

Ejemplo 3:

15. En un tubo vertical de 24 mm de diámetro interior y 1 500 mm de altura se introducen 500 cm³ de un catalizador aplicado sobre trozos extruidos endurecidos de gel de sílice y que contiene un 10 % en peso de níquel, un 5 % en peso de plata, un 0,1 % en peso de paladio y un 1 % en peso de manganeso. A una temperatura de 120°C, y 300 atms.rel., se inyectan con ayuda de una bomba de dosificación, 30 g/hora de una mezcla de partes iguales de 1,4-dicianobuteno-(1) y 1,4-dicianobuteno-(2). Al mismo tiempo, se hace pasar a través del
20. reactor 100 l/hora de hidrógeno. El producto resultante de la hidrogenación se somete a un análisis gas-cromatográfico que da como resultado: más del 96,5 % = adipodinitrilo; el resto = material de partida. Punto de solidificación del adipodinitrilo bruto: 0°C.
- 25.

N O T A

30. Descrita suficientemente la naturaleza del in-



5. vento, 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 Alemania, con fecha 22 de septiembre de 1965, No. B. 83 838 IVb/12; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que concedan 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 CONTINUO PARA LA OBTENCION DE ADIPODINITRILLO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
15. 1ª.- "Procedimiento continuo para la obtención de adipodinitrilo", caracterizado porque comprende hidrogenar 1,4-dicianobutenos en fase líquida, a temperaturas comprendidas entre 50 y 200°C, empleando por lo menos 1 mol de hidrógeno por cada mol de 1,4-dicianobuteno y operar en presencia de un catalizador de paladio y plata, a los que se añade eventualmente níquel y/o cobalto en forma de los óxidos o metales, y que se encuentran convenientemente aplicados sobre un soporte calentado a temperaturas altas que contiene gel de sílice.
- 20.
25. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la hidrogenación se efectúa en presencia de un catalizador que contiene vanadio y/o manganeso, además de los metales mencionados.
30. 3ª.- "Procedimiento continuo para la obtención



de adipodinitrilo", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid

2125 SEP. 1966

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT

J. GONZALEZ ACEDO Y MODEI
P. P. Firmador: F. Hernández Ruiz