

355355

1er. CERTIFICADO DE ADICION

SC. 3138.



1968

Memoria Descriptiva

sobre:

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 324.364, concedida el 20 de octubre de 1967, por : "PROCEDIMIENTO CATALITICO PARA LA PREPARACION DE DICIANO-1,4 BUTENOS Y/O ADIPONITRILLO".

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

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de diciano-1,4 butenos y/o de adiponitrilo por dimerización del acrilonitrilo.

En la patente Nº 324.364 se ha descrito
5. un procedimiento de preparación de diciano-1,4 butenos



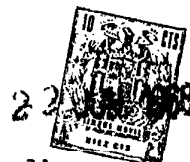
- y/o de adiponitrilo que consiste en calentar el acrilonitrilo, bajo presión de hidrógeno de 1 a 50 bares, en presencia de un catalizador constituido por un derivado de un metal precioso del grupo VIII, en particular de rutenio.
- 5.
- En estos procedimientos la formación preponderante de diciano-1,4 butenos o de adiponitrilo se liga a las condiciones operatorias y al catalizador que se utiliza. Una elección juiciosa de estas condiciones permite orientar la reacción hacia la formación preponderante de uno u otro de estos productos, e igualmente reducir la formación de propionitrilo que resulta de la hidrogenación del acrilonitrilo.
- 10.
- Los catalizadores más especialmente empleados en los procedimientos definidos anteriormente, se eligen entre los derivados minerales u orgánicos del rutenio, los quelatos y los complejos del rutenio con los agentes donadores de electrodos.
- 15.
- Ahora se ha encontrado y éste es lo que constituye el objeto de la presente invención, un perfeccionamiento aportado en el procedimiento de preparación de diciano-1,4 butenos y/o de adiponitrilo a partir de acrilonitrilo mediante calentamiento de éste, bajo una presión de hidrógeno de 1 a 50 bares, en presencia de cantidades catalíticas de un derivado mineral u orgánico del rutenio. Este perfeccionamiento consiste en añadir, además de los reactivos y catalizadores citados, un metal libre del grupo VIII de la clasificación periódica o uno de sus óxidos o hidróxidos. Estos productos actúan como activadores y la velocidad de la
- 20.
- 25.
- 30.



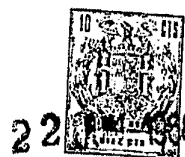
- reacción varía en función de su proporción. Este aumento de la velocidad de reacción se traduce por un aumento de los grados de conversión del acrilonitrilo en un tiempo dado, permaneciendo los rendimientos en dímeros y/o hidrodímero por otra parte constantes.
5. El uso de activadores permite así aumentar la productividad de la instalación aumentando la cantidad de dímeros y/o de hidrodímero proporcionados en un tiempo dado, o disminuyendo el tiempo de residencia de los reactivos en la instalación, para proporcionar una cantidad dada de dímeros y/o de hidrodímero. Además, el activador permite, cuando la reacción se conduce en las condiciones de formación preferente del hidrodímero, aumentar la producción de este último.
- 10.
15. Entre los metales del grupo VIII que resultan más convenientes en particular para la puesta en práctica del procedimiento según la invención, pueden citarse el rutenio, el platino, el níquel y el rodio. Estos metales pueden ser o no depositados sobre un soporte inerte, tal como negro de carbono, sílice o alúmina. Como ejemplo de óxidos e hidróxidos del grupo VIII, pueden citarse $Ru(OH)_3$, $Ru(OH)_2$ y RuO_2 .
20. La cantidad de activador puesta en práctica varía según la naturaleza y la cantidad del catalizador empleado y según la naturaleza del activador. Aunque en ciertos casos puedan emplearse cantidades de activador que introducen en el medio de reacción una cantidad de metal superior a la aportada por el catalizador, es preferible limitarse a cantidades de activador que introduzcan cantidades de metal a lo sumo
- 25.
- 30.



- iguales a las aportadas por el catalizador. En el caso en que el metal aportado por el activador o que constituye el activador, sea un catalizador particularmente eficaz de hidrogenación, la cantidad de activador se elige a fin de provocar un aumento suficiente de la velocidad de las reacciones de dimerización y de hidrodimerización sin provocar, por tanto, una hidrogenación importante del acrilonitrilo en propionitrilo. Generalmente, una cantidad de activador calculada para introducir en el medio de reacción una cantidad de metal a lo sumo igual al 25% de la aportada por el catalizador, resulta suficiente.
- Los catalizadores empleados, según el procedimiento de la invención, son derivados minerales u orgánicos del rutenio, tales como los halogenuros, los sulfocianuros, las sales de ácidos minerales oxigenados, como los sulfatos, los nitratos, los oxohalogenuros e hidroxohalogenuros, las sales de ácidos orgánicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, tales como los acetato, oxalato, estearato, naftenato. Los alcoholatos y los fenatos pueden ser igualmente empleados. Como otros compuestos minerales u orgánicos del rutenio, pueden citarse los rutenatos alcalinos y alcalino-térreos, las sales mixtas de rutenio y de metal alcalino, tales como los halogenorrutenatos de sodio o de potasio, los derivados halogenados y nitrosilados o aminados, tales como el nitrosoclororrutenio o el triclororrutenio hexamina. Igualmente son convenientes los quelatos, tales como los acetilacetonatos, eventualmente sustituidos, por ejemplo, mediante grupos
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- alifáticos o cicloalifáticos, o mediante compuestos de halógeno, como el bromo-3 pentadionato-2,4 rutenio (III) o el trifluor-1,1,1 pentadionato-2,4 rutenio (III), los glioximatos, quinoleinatos, salicilaldehidatos, los derivados de la etilendiamina, del α, α' dipiridilo, de la o.fenantrolina. Otra clase de catalizadores que convienen particularmente se constituye por los complejos que forman los derivados del rutenio con agentes donadores de electrones. Tales complejos se obtienen, por ejemplo, utilizando como derivados del rutenio los derivados halogenados, carbonilados o nitrosilados del rutenio o como agentes donadores de electrones las sustancias de pares electrónicos aislados, tales como las fosfinas, las arsinas, las estibinas, las aminas o las sustancias susceptibles de formar las estructuras de pares electrónicos aislados, y que pueden actuar igualmente como donadores de electrones. En particular pueden emplearse los complejos formados con los agentes donadores de electrones específicamente citados en la patente francesa 1.337.558. Así, pues, son convenientes los complejos que proceden de la reacción de los compuestos del rutenio, en especial los halogenuros y los hidridohalogenuros, con las monoolefinas y las diolefinas, alifáticas o cicloalifáticas, tales como, por ejemplo, el butadieno, el isopreno, el ciclooctadieno, con las olefinas activadas, tales como los derivados acrílicos o metacrílicos, como la acroleína, la metacroleína, la acrilamida, con los nitrilos saturados o no saturados, alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, como el acetonitrilo, el
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- propionitrilo, el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, el cianociclohexano, el benzonitrilo, el toluonitrilo, con los dinitrilos saturados o no, tales como el malonitrilo, el succinonitrilo, el adiponitrilo, los dicianobutanos, los dicianociclobutanos, los dicianobutenos, los isonitrilos alifáticos o aromáticos.
- 5.

- Tales complejos pueden prepararse por calentamiento de un halogenuro de rutenio, con el agente donador de electrones, eventualmente en presencia de un disolvente, que puede participar a su vez en la preparación del complejo.
- 10.

- Para la realización del procedimiento según la invención, conviene generalmente una cantidad de catalizador correspondiente a una cantidad de rutenio metálico que va desde 0,04 a 1,2% del peso del acrilonitrilo que se desea tratar. Estos límites no son, sin embargo, rígidos y para los derivados del rutenio, particularmente activos, tales como el tricloruro o el acetilacetonato de rutenio, pueden emplearse proporciones más reducidas, tales como, por ejemplo, 0,01 % e incluso 0,001 % en rutenio. Estos catalizadores pueden emplearse en estado sólido, en forma dividida, en suspensión o en solución en agua o en un disolvente orgánico que es inerte en las condiciones de la reacción. Estos catalizadores no se alteran, o simplemente se alteran muy poco durante la reacción, y pueden utilizarse de nuevo para un cierto número de operaciones, sin que sea necesario regenerarles cada vez.
- 15.
- 20.
- 25.

- La reacción debe efectuarse obligatoriamente en presencia de hidrógeno que puede cargarse en una
- 30.



- adiponitrilo, resulta por el contrario adecuado el empleo de hidrógeno bajo una presión relativamente más fuerte. Así, pues, puede operarse con una carga única de hidrógeno si en las condiciones operatorias
5. (volumen del aparato y presión inicial) la presión, que va disminuyendo, permanece, sin embargo, siempre suficiente para el resultado buscado, o con preferencia operar con recarga o alimentación continua de hidrógeno, para mantener constantemente la presión de
10. hidrógeno al valor conveniente. Para una presión dada, puede igualmente orientarse la reacción hacia la formación preponderante de adiponitrilo, haciendo intervenir asimismo la temperatura, la naturaleza del catalizador y su proporción en la mezcla de reacción, teniendo por efecto una elevación de la proporción de
15. catalizador orientar más la reacción hacia la formación de adiponitrilo. Se desea igualmente que, tanto para la formación de diciano-1,4 butenos, como para la del adiponitrilo, exista una correlación estrecha
20. entre las condiciones operatorias, y es posible que, en determinados casos, se obtenga no ya uno u otro de estos dinitrilos, sino una mezcla de los dos. Estas mezclas pueden someterse a una hidrogenación catalítica para transformarse cuantitativamente en adiponitrilo,
25. como puede serlo igualmente el diciano-1,4 buteno solo.

El acrilonitrilo que sirve para la reacción puede ser, o bien un acrilonitrilo comercial, o bien un acrilonitrilo recientemente destilado y no estabilizado, o incluso un acrilonitrilo destilado al que se

30.

22 JUN 1954

añaden cantidades muy reducidas de agente estabilizante, tal como hidroquinona, el p.terciobutilpirocatecol, la p.nitrosodimetilanilina, el amoníaco.

5. La reacción puede efectuarse en presencia o no de un diluyente auxiliar, líquido e inerte en las condiciones operatorias; entre estos diluyentes, pueden citarse el agua, los alcoholes, como el metanol, el etanol, los glicoles, los éteres de glicoles, tales como el metoxietanol, la diglima, los éteres cíclicos, como el dioxano y el tetrahydrofurano, los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, tales como el benceno o el ciclohexano, los nitrilos, como el acetonitrilo, el propionitrilo, los derivados nitrados, las amidas.

10. Cuando la reacción ha concluido, el acrilonitrilo no transformado puede aislarse mediante destilación de la masa reaccional a 80-100°C bajo presión normal, así como el disolvente y el propionitrilo que es el único subproducto ligero formado. Los diciano-1,4 butenos y/o el adiponitrilo, son a continuación separados por destilación bajo vacío. El catalizador puede separarse de la masa reaccional por cualquier medio conocido y reciclado.

15. Los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo, ilustran la invención y muestran como varía la acción de los diferentes factores cuando éstos varían aisladamente o en combinación.

EJEMPLO 1 -

20. En un autoclave de acero inoxidable de 1,5 litros equipado de un agitador de ancla, de un sistema



de calentamiento y de un dispositivo de regulación de la presión, se cargan 400 g de acrilonitrilo estabilizado por 0,5 o/oo de hidroquinona, 2 g de cloruro de rutenio y cantidades variables de Ru O(OH)₂. Se man-

5. tiene el contenido del autoclave a 110°C durante 7 h 30 m a una presión constante de hidrógeno de 10 bares. Después del desgasificado, la masa reaccional se destila bajo vacío. Se obtienen los resultados consignados en la tabla siguiente:

10.

Cantidad de Ru O(OH) ₂ en g.	Rendimiento en dímeros con respecto al acrilonitrilo transformado, en %.	Grado de conversión del acrilonitrilo, en %.
---	--	--

15.

0	56,3	45,7
0,02	55,8	54,2
0,04	57,6	73,5
0,1	58,9	83,2
0,2	58,2	97,4

20.

Ru O(OH)₂ ha sido preparado de la forma siguiente:

Se prepara primeramente rutenato de potasio calentando a 400°C en un crisol de plata, bajo una corriente de aire de 60 l/h, la mezcla siguiente:

25.

- 3 g rutenio
- 30 g KOH en pastillas
- 3 g KNO₃

Después de 1 h 30 m de calentamiento se refrigera, se recupera el residuo por 50 cm³ de agua y se elimina un ligero insoluble por filtración.

30.



5. El filtrado que contiene $RuO_4 \cdot K_2$ se lleva a $50^\circ C$ y después se añaden en 15 minutos 77 cm^3 de una solución acuosa que contiene $7,1 \text{ cm}^3$ de metanol y se mantiene el calentamiento a $50^\circ C$ durante otros 15 minutos. Se refrigera, se filtra, se lava con 30 cm^3 de HNO_3 al 15% y, después, en agua hasta neutralidad, y se seca bajo vacío.

10. Se obtienen 4,42 g de un producto cuyo análisis centesimal corresponde a $Ru(OH)_2$ $\left[Rdt = 98,45\% \right]$.
EJEMPLO 2 -

En un autoclave de 250 cm^3 de acero inoxidable equipado como en el ejemplo 1, se cargan:

- 80 g de acrilonitrilo estabilizado por
- 0,04 g de hidroquinona
- 15. - 0,4 g de cloruro de rutenio
- y cantidades variables de $Ru(OH)_3$

20. Se calienta el contenido del autoclave durante 6 h 30 m a $120^\circ C$ bajo una presión constante de hidrógeno de 10 bares. Después del desgasificado la masa reaccional se destila. Se obtienen los resultados consignados en la tabla siguiente:

25. Peso de $Ru(OH)_3$ en g.	Rendimiento en dímeros con respecto al acrilonitrilo transformado, en %.	Grado de conversión del acrilonitrilo, en %.
0	55	67,4
0,008	52,6	88,2
0,020	56,7	96,2



5. $\text{Ru}(\text{OH})_3$ ha sido preparado por calentamiento a reflujo de una mezcla de 1 g de cloruro de rutenio y de 28 cm^3 de solución acuosa al 5% de bicarbonato de potasio. Se forma un precipitado que se filtra, se lava con 10 cm^3 de agua y se seca. El análisis centesimal corresponde al producto de fórmula $\text{Ru}(\text{OH})_3$.

EJEMPLO 3 -

En un autoclave de 750 cm^3 equipado como en el ejemplo 1, se cargan:

10. - 160 g de acrilonitrilo estabilizado por
0,08 g de hidroquinona,
- 0,8 g de tris(acetilacetato) rutenio y cantidades variables de $\text{Ru}(\text{OH})_2$.

15. Se lleva el contenido del autoclave a 130°C bajo una presión constante de hidrógeno de 10 bares, durante 7 h 30 m. Después de la destilación de la masa reaccional se obtienen los resultados consignados en la tabla siguiente:

20.	Peso de $\text{Ru}(\text{OH})_2$ en g.	Productos formados		Rendimiento en dímeros con respecto al acrilonitrilo transformado, en %	Grado de conversión del acrilonitrilo, en %.
		en g.	Proporción de adiponitrilo en los productos formados en %		
25.	0,008	62,2	12	57,6	67,1
	0,012	87	15	58,2	92,5
	0,016	87,3	24	55	99
	0,032	86,5	40	53,4	99
	0,080	83,3	57	51,6	99
30.					



22 JUN 1968

Se comprueba que el aumento de las cantidades de Ru O(OH)₂ se traduce por un aumento del grado de conversión del acrilonitrilo y de la cantidad de adiponitrilo formado.

5. EJEMPLO 4 -

10. En un autoclave de 250 cm³ equipado como en el ejemplo 1, se cargan 80 g de acrilonitrilo estabilizado por 0,040 g de hidroquinona, 0,661 g de complejo de fórmula RuCl₂ (C₄H₆)₃ [dodecatrieno-2,6,10 diil-1,12) diclororrutenio] y cantidades variables de Ru O(OH)₂.

Se lleva el contenido del autoclave a 110°C bajo una presión constante de hidrógeno de 10 bares.

15. Después de la destilación de la masa reaccional, se obtienen los resultados siguientes:

	Peso de Ru O(OH) ₂ en g.	Duración de la reacción	Rendimiento en dímeros con respecto al acrilonitrilo trans-formado, en %	Grado de conversión del acrilonitrilo, en %
20.	0	8 h	58	66
	0,020	6 h 10	58	64
	0,040	4 h 45	57	71

EJEMPLO 5 -

25. Se opera como en el ejemplo 4, pero reemplazando el complejo de fórmula RuCl₂ (C₄H₆)₃ por 0,736 g de triclorotris (acetonitrilo) rutenio (o sea 0,200 g de rutenio) y reemplazando Ru O(OH)₂ por el platino de-



positado sobre negro (negro al 4,7% de platino). Después de la destilación de la masa reaccional, se obtienen los resultados siguientes:

5.	Peso de catalizador al 4,7% de Pt	Duración de la reacción	Rendimiento en dímeros con respecto al acrilonitrilo transformado, en %	Grado de conversión del acrilonitrilo, en %
10.	0	7 h 30	59	73
	0,100	4 h 30	59	68

EJEMPLO 6 -

Se opera como en el ejemplo 4, pero utilizando 0,760 g de diclorotetraquis (acrilonitrilo) rutenio como catalizador y cantidades variables de $Ru O(OH)_2$, como activador. Después del tratamiento de la masa reaccional, se obtienen los resultados siguientes:

20.	Cantidad de $Ru O(OH)_2$ en g.	Duración de la reacción	Rendimiento en dímeros con respecto al acrilonitrilo transformado, en %.	Grado de conversión del acrilonitrilo, en %.
25.	0	6 h 30	60	76
	0,020	4 h 30	60	71
	0,040	4 h 7	59	78



22 JUN 1968

- N O T A -

- 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 Adición presentada en Francia con fecha 22 de junio de 1967, bajo el número PV.111.536, 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 1^{er} Certificado de Adición en España: "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 324.364, concedida el 20 de octubre de 1967, por "PROCEDIMIENTO CATALITICO PARA LA PREPARACION DE DICIANO-1,4 BUTENOS Y/O ADIPONITRILIO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1^a.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 324.364, concedida el 20 de Octubre de 1967, por: Procedimiento catalítico para la preparación de diciano-1,4 butenos y/o adiponitrilo, a partir del acrilonitrilo por calentamiento de éste bajo una presión de hidrógeno de 1 a 50 bares, en presencia de cantidades catalíticas de un derivado mineral u orgánico del rutenio, caracterizadas porque al medio de reacción se añade una reducida cantidad de un activador elegido del grupo consistente en un metal libre del grupo VIII, un óxido y un hidróxido del citado metal.



2ª.- Mejoras, según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque como metal libre del grupo VIII, depositado o no sobre un soporte, se añade un metal seleccionado del grupo consistente en rutenio, platino y rodio.

3ª.- Mejoras, según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque como óxido o hidróxido del metal del grupo VIII se añade uno elegido del grupo consistente en $\text{Ru}(\text{OH})_3$, $\text{Ru O}(\text{OH})_2$ y RuO_2 .

4ª.- Mejoras, según las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la cantidad de metal aportada por el activador es a lo sumo igual a la cantidad de metal aportada por el catalizador.

5ª.- Mejoras, según las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque la cantidad de metal aportado por el activador representa a lo sumo, el 25% de la aportada por el catalizador.

6ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 324.364, concedida el 20 de octubre de 1967, por: "Procedimiento catalítico para la preparación de diciano-1,4 butenos y/o adiponitrilo; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Este Memoria consta de dieciseis hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

RHONE-POULENC, S.A.,

J. GOMEZ CEBEDA Y MODEY
D. P. Firmado por J. Hernández Ruiz

22 JAN 1968