



18
356211

M E M O R I A D E S C R I P T I V A
DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA,
A FAVOR DE UCB (UNION CHIMIQUE-CHEMISCHE BEDRIJVEN), S.A
DE NACIONALIDAD BELGA, RESIDENTE EN 4 CHAUSSEE DE CHAR-
LEROI - SAINT-GILLES-LEZ-BRUXELLES - BELGICA,

s o b r e

"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE ACIDO ADIPICO"



El presente invento se refiere a la hidrodimerización del ácido acrílico a los fines de obtener ácido adípico.

- 5.- La hidrodimerización de los derivados del ácido acrílico y de manera más particular la del acrilonitrilo, del metacrilonitrilo, de los ésteres del ácido acrílico y de la acrilamida se efectúa en especial por la acción de una amalgama de metal alcalino sobre el derivado del ácido acrílico en medio disolvente. Una mezcla de agua
- 10.- y de dimetilsulfóxido (DMSO) se considera un medio disolvente en especial ventajoso. El pH del medio de reacción es en general mantenido en el curso de la reacción por medio de la adición de un ácido. Igualmente se puede operar sin control del pH, haciéndose en este caso la mezcla de reacción fuertemente alcalina a causa de la formación de hidróxido alcalino en el curso de la reacción.
- 15.- Como regla general, se forman cantidades menores de subproductos, en especial derivados del ácido propiónico. Cuando el pH del medio es muy débil, el porcentaje en productos secundarios aumenta de manera considerable, por ejemplo, el del propionitrilo a expensas del adiponitrilo.
- 20.-

Hasta el presente, no se ha obtenido éxito en la hidrodimerización del ácido acrílico libre por su reacción con una amalgama de metal alcalino. Por analogía

25.- con los datos conocidos citados más arriba, se podía esperar que el producto de reacción del ácido acrílico con una amalgama de metal alcalino sea el ácido propiónico, lo que en efecto es el caso cuando se efectúa la reacción en un medio éter, tal como el tetrahidrofurano o la diglima.

30.- Según el presente invento, la solicitante ha



16

hallado que se puede obtener ácido adípico con buenos rendimientos y acompañado de cantidades menores de ácido propiónico, por hidrodimerización del ácido acrílico con una amalgama alcalina, en un medio disolvente conteniendo DMSO con preferencia mezclado con agua, por ejemplo en una relación del 5 al 20% por peso con relación al DMSO.

5.-

Se utiliza el ácido acrílico con preferencia en una concentración del 1 al 20%, convenientemente del 2 al 5% por peso del medio de reacción (con exclusión de la amalgama).

10.-

Con preferencia, se compone la mezcla de reacción de forma tal que permanezca ácida en el curso de la reacción, con la excepción eventual de la fase intermedia entre la amalgama y el medio de reacción propiamente dicho.

15.-

A este fin, el ácido acrílico sirve de materia prima y puede ser utilizado en exceso con relación a la cantidad correspondiente de metal alcalino contenida en la amalgama. O bien se añade otro ácido no dimerizable al medio de reacción, por ejemplo ácido clorhídrico, sulfúrico, p-tolueno-sulfónico o acético antes de comenzar la reacción. El ácido clorhídrico se considera preferible. La cantidad de ácido añadida puede ser equivalente a la del ácido acrílico o puede sobrepasarla también ventajosamente.

20.-

Como amalgamas, se utilizan por ejemplo las amalgamas de sodio, de potasio o de litio que contiene del 0'05 al 0'5% por peso de metal alcalino.

25.-

En ciertos casos, se pueden añadir ventajosamente otros disolventes inertes al DMSO, por ejemplo tetrahydrofurano, diglima o dioxano. Esto puede entrafñar un rendimiento más elevado en ácido propiónico pero, puede tener

30.-



otras ventajas de operación que pueden hacer beneficiosas estas adiciones.

La temperatura de la reacción debe mantenerse baja, por ejemplo entre 0 y 30°C, con preferencia en los alrededores de 10°C.

5.-

Los ejemplos que siguen ilustran el invento sin limitarlo.

Ejemplo 1.

En 200 ml. de DMSO, se disuelven 25 gr. de agua y 10 gr de ácido acrílico conteniendo el 0'1% de p-metoxifenol como inhibidor comercial de polimerización que no está obligado a eliminar ácido acrílico cuando este se utiliza en el procedimiento de la invención.

10.-

Se introduce la solución en un recipiente conteniendo 200 ml. de amalgama de sodio (conteniendo el 0'3% por peso de sodio). Se agita la mezcla durante 15 minutos y se mantiene la temperatura a 10°C en refrigeración con agua helada. Al final de la reacción, se separa la amalgama y se acidifica la solución con ácido clorhídrico. Se filtra el cloruro de sodio formado y se somete el filtrado a una destilación fraccionada bajo presión reducida.

15.-

20.-

La primera fracción es una mezcla de ácidos acrílico y propiónico; la segunda fracción es de DMSO. Se recristaliza el residuo sólido a partir del alcohol etílico acuoso.

25.-

Se hace hervir durante 5 minutos una parte alícuota del filtrado obtenido antes de la destilación, con una solución metanólica de BF_3 . Se extraen los ésteres metílicos obtenidos con el éter y se les inyecta en un cromatógrafo gaseoso que posea una columna de 5 metros

30.-



del poliéster. Se extrapolan los resultados del análisis cromatográfico en la totalidad del producto de reacción y se encuentra que este contiene 3'3 gr de ácido acrílico, 1'6 gr. de ácido propiónico y 4'1 gr de ácido adípico, lo que corresponde a un rendimiento de ácido adípico del 61% calculado en relación al ácido acrílico consumido, así como un rendimiento de ácido propiónico del 24%.

Ejemplo 2.

Se disuelven 10 gr de ácido acrílico y 30 ml. de ácido clorhídrico concentrado en 100 ml. de DMSO. Pasados 15 minutos, agitando continuamente y manteniendo la temperatura a 10°C, se añade esta solución gota a gota a una mezcla de 100 ml. de DMSO y de 200 ml. de amalgama de sodio (conteniendo el 0'3% por peso de sodio). Se procede con los productos de reacción como se describe en el ejemplo 1. Los productos consisten en 7 gr. de ácido adípico y 2 gr de ácido propiónico, lo que corresponde a rendimientos respectivos del 70 y del 20%

N O T A

En resumen, la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.

1ª.- Procedimiento de obtención de ácido adípico, por hidrodimerización de ácido acrílico, caracterizado porque se pone el ácido acrílico en contacto con una amalgama de metal alcalino, en un medio disolvente que contiene dimetilsulfóxido.

2ª.- Procedimiento de obtención de ácido adípico, según la reivindicación primera, caracterizado porque la hidrodimerización se efectúa a una temperatura comprendida entre 0 y 30°C, con preferencia alrededor de los 10°C.



3ª.- Procedimiento de obtención de ácido adípico, según las reivindicaciones primera y segunda, caracterizado porque el medio disolvente contiene del 5 al 20% por peso de agua con relación al dimetilsulfóxido.

5.-

4ª.- Procedimiento de obtención de ácido adípico, según las reivindicaciones primera a tercera, caracterizado porque la concentración del ácido acrílico en el medio de reacción con la exclusión de la amalgama, es del 1 al 20% con preferencia del 2 al 5% por peso.

10.-

5ª.- Procedimiento de obtención de ácido adípico, según las reivindicaciones primera a cuarta, caracterizado porque se añade al medio de reacción un ácido no dimerizable.

15.-

6ª.- Procedimiento de obtención de ácido adípico, según la reivindicación quinta, caracterizado porque el ácido no dimerizable añadido se elige entre los ácidos clorhídricos, sulfúrico, p-tolueno-sulfónico y acético.

7ª.- PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE ACIDO ADIPICO.

Según se describe en la presente memoria que consta de seis folios mecanografiados por una sola cara.

Madrid, 16 JUL 1968