

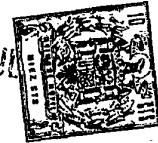
408606

PATENTE DE INVENCION

Case No. 1050-A.

Fe 10-7-75

23 JUL



LA CIA CO7C

408606

*Memoria Descriptiva*

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR 1,4-DICIANOBUTENO

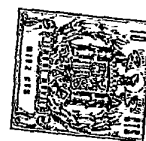
*Solicitante:* HALCON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana, residente en 2 Park Avenue, New York, New York 10016, EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con un método para la producción de 1,4-dicianobutenos que constituyen unos valiosos intermediarios para la producción de adiponitrilo.

El adiponitrilo es un producto químico de gran importancia comercial puesto que puede convertirse conve-

5.

408606



5. nientemente en hexametilendiamina, siendo esta última un componente de nylon 6,6. Con los desarrollos efectuados en el campo de la producción de acrilonitrilo, este último ha llegado a estar disponible en cantidades y a un precio que hace que este material sea muy adecuado como una materia prima potencial para la producción de adiponitrilo. Realmente, se ha efectuado en varios laboratorios una gran cantidad de trabajo para encontrar una vía satisfactoria de obtención de adiponitrilo empleando acrilonitrilo como el material de partida básico.

10. Una de dichas vías comprende la conversión de acrilonitrilo al derivado 3-halo de propionitrilo mediante la adición de haluro de hidrógeno. A continuación, este halopropionitrilo se copula, a través del empleo de ciertos agentes de copulación, para formar el producto adiponitrilo. Ejemplos  
15. ilustrativos de patentes que caen dentro de este campo, son las patentes belgas Nos. 746.415, 746.416, 758.035 y 746.417.

Otras vías han implicado la conversión electrolítica de acrilonitrilo a adiponitrilo o la copulación reductiva de acrilonitrilo empleando varias amalgamas metálicas. La técnica  
20. está llena de patentes relacionadas con este proceso, siendo una, entre tantas, la Patente USA No. 3.462.478. En adición, se ha propuesto la dimerización reductiva de acrilonitrilo en presencia de catalizadores del tipo rutenio para producir adiponitrilo. A este respecto, se hace referencia a la Patente  
25. belga No. 677.989 por citar una de tales referencias.

Otro método más que ha sido considerado, es la dimerización directa de acrilonitrilo al derivado 1,4-diciano lineal o mezclas que contienen este derivado. En relación con  
30. ésto, la Patente USA No. 3.538.141 proporciona un buen análisis de la técnica anterior en este campo y presenta un método

408606

- 3 -



catalítico para llevar a cabo la dimerización lineal.

5. Por diversas razones, los métodos anteriormente propuestos para la conversión de acrilonitrilo a adiponitrilo no han sido del todo satisfactorios. Entre las desventajas de dichos procedimientos anteriores se encuentran las elevadas necesidades de energía, el empleo de reactivos o catalizadores costosos, las bajas velocidades de reacción o selectividades y similares.

10. Como ya se conoce en la técnica, la dimerización de acrilonitrilo procederá a una velocidad rápida bajo condiciones convenientes pero con la formación del dímero ramificado, 2-metilenglutaronitrilo, como producto predominante.

15. Se ha encontrado ahora que este 2-metilenglutaronitrilo puede convertirse fácilmente a los 1,4-dicianobutenos lineales deseados. El dicianobuteno predominante producido es una mezcla de 1,4-diciano-1-buteno cis y trans, aunque se producen también 1,4-diciano-2-buteno cis y trans.

20. De acuerdo con la invención, se prepara un 1,4-dicianobuteno sometiendo 1,2,4-tricianobutano a condiciones de deshidrocianación.

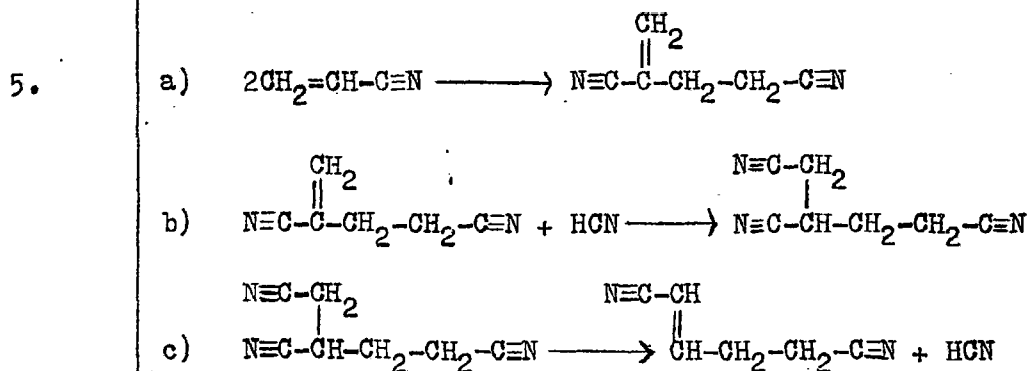
25. De este modo, el 2-metilenoglutaronitrilo se somete a la adición de cianuro de hidrógeno seguido por la deshidrocianación del producto resultante. Así, en una primera etapa, se añade cianuro de hidrógeno a 2-metilenoglutaronitrilo para producir 1,2,4-tricianobutano. En una segunda etapa, el 1,2,4-tricianobutano se somete a una reacción de deshidrocianación por lo cual el producto resultante contiene la mezcla deseada de 1,4-dicianobuteno formado por la eliminación del grupo cianuro del átomo de carbono 2. Ambas etapas del proceso se efectúan preferiblemente en fase líquida empleando catalizado-

30.



res básicos, aunque son también aplicables las técnicas en fase vapor.

La secuencia global de reacciones, que comienza con acrilonitrilo, puede ilustrarse del siguiente modo:



10. El producto 1,4-diciano-1-buteno mostrado en la reacción "c" es una mezcla cis y trans y representa el producto principal. Igualmente, se forman isómeros cis y trans de 1,4-diciano-2-buteno. Por conveniencia, este proceso realizado de acuerdo con la secuencia anterior, se denominará de aquí en adelante como el "proceso de dos etapas", siendo la primera etapa la reacción "b" de la secuencia anterior (denominada por conveniencia "adición") y la segunda etapa será la reacción "c" de la secuencia anterior (denominada por conveniencia "pirólisis" y/o "deshidrocianación").

15.

20. En este proceso de dos etapas, se ha encontrado que las condiciones más ventajosas en términos de rendimiento y eficacia para la adición de cianuro de hidrógeno, implica el empleo de técnicas de reacción en fase líquida, efectuándose la reacción a temperaturas de 0 a 300°C aproximadamente, en presencia de un catalizador básico.

25. Aunque se prefieren estas condiciones, pueden emplearse otras, incluyendo las condiciones análogas a las des-



5. critas en la Patente USA No. 2.434.606 para la adición de cianuro de hidrógeno a acrilonitrilo. Además, debe observarse que la posibilidad global de esta adición se describe en la Patente francesa No. 1.411.003, mientras que la preparación de 1,2,4-tricianobutano se describe en una referencia aún más antigua, Chem. Abstracts, Vol. 45, 9464g.

10. La reacción de deshidrocianación ("c" anterior) puede realizarse en una amplia gama de condiciones, ilustrativamente a temperaturas de 100 a 1.000°C aproximadamente, en fase vapor o líquida, prefiriéndose las reacciones en fase líquida. Convenientemente, esta deshidrocianación, o pirólisis, se lleva a cabo en presencia de un catalizador básico. Otra característica de esta invención, sin embargo, implica la realización de esta deshidrocianación o pirólisis bajo condiciones que proporcionan una selectividad extremadamente alta  
15. hacia los 1,4-dicianobutenos y hacia un 2-metilenoglutaronitrilo subproducto que se recicla rápidamente a la etapa de adición de cianuro de hidrógeno (reacción "b" anterior). Estas condiciones óptimas implican el mantenimiento de bajas  
20. concentraciones, no superiores a 40 moles %, de los 1,4-dicianobutenos más 2-metilenoglutaronitrilo con respecto al 1,2,4-tricianobutano durante toda la deshidrocianación.

25. En la realización del proceso, el acrilonitrilo puede dimerizarse de acuerdo con técnicas conocidas para producir una mezcla de dímeros lineales y ramificados. Los dímeros lineales (es decir, los 1,4-dicianobutenos) que se producen directamente, pueden emplearse convenientemente en la preparación de adiponitrilo y, si se desea, dichos materiales pueden separarse directamente del efluente de dimerización  
30. para la hidrogenación directa a adiponitrilo. Las condiciones



de reacción adecuadas para emplearse en la dimerización del acrilonitrilo, incluyen las ilustradas, por ejemplo, en la Patente francesa No. 1.385.883 o en la Patente USA No.

5. 3.225.083. Ilustrativamente, pueden emplearse también convenientemente catalizadores tales como fosfinas terciarias y la reacción se efectúa deseablemente en fase líquida. No obstante, puede emplearse en general cualquiera de los procedimientos de dimerización conocidos.

10. El 2-metilenoglutaronitrilo se convierte entonces en una mezcla de los isómeros lineales (es decir, los 1,4-dicianobutenos) mediante el proceso de dos etapas de esta invención.

15. En la realización del presente proceso de dos etapas se hace reaccionar cianuro de hidrógeno con el 2-metilenoglutaronitrilo para formar 1,2,4-tricianobutano, preferiblemente con un elevado grado de selectividad. Las condiciones empleadas convenientemente en esta reacción de adición incluyen las muy análogas a las descritas en la Patente USA No. 2.434.606, la cual describe la adición de cianuro de hidrógeno a acrilonitrilo.
20. Hablando en términos generales, pueden emplearse procesos en fase líquida o vapor, prefiriéndose las técnicas de fase líquida. Pueden emplearse temperaturas muy suaves, por ejemplo entre 0 y 300°C aproximadamente, si bien pueden emplearse también temperaturas al margen de esta gama. Es evidentemente ventajoso efectuar esta reacción en presencia de
25. catalizadores básicos.

30. Sin embargo, los mejores resultados para realizar la reacción de adición se obtienen cuando la reacción se efectúa a temperaturas que oscilan ampliamente entre 0 y 300°C, con preferencia entre 40 y 150°C y más ventajosamente entre 50



y 125°C aproximadamente. Como ya se ha indicado, el proceso se efectúa más convenientemente en fase líquida; en consecuencia, puede emplearse una presión suficiente, o ligeramente superior a la necesaria, para mantener una fase de reacción líquida. Por ejemplo, pueden emplearse presiones del orden de

5. 0,03 a 1.000 atmósferas aproximadamente, siendo también adecuadas las presiones superiores o inferiores.

Como se ha indicado, los mejores resultados se obtienen empleando un catalizador básico. La cantidad de dicho catalizador empleado, sin embargo, puede variar ampliamente, pudiéndose emplear cantidades entre 0,0001 a 10 % en peso, basado en la carga total. Más convenientemente, pueden usarse concentraciones catalíticas de 0,001 a 5 % en peso aproximadamente, basado en la carga total, mientras que, preferiblemente, se utiliza de 0,002 a 3 % en peso aproximadamente de catalizador. Como se ha indicado, pueden emplearse tanto formas catalíticas básicas solubles como insolubles. Los catalizadores solubles se disuelven en la mezcla de reacción, más convenientemente en las cantidades antes indicadas, mientras

10. que los insolubles se dispersan en forma finamente dividida en la mezcla de reacción mientras que esta última se somete a agitación vigorosa con el fin de promover un contacto íntimo. Alternativamente, desde luego, las sustancias catalíticas básicas pueden depositarse sobre soportes sólidos particulados,

15. poniéndose en contacto íntimamente los reactivos con las formas catalíticas soportadas.

20.

25.

Aunque la reacción de adición implica la reacción de 1 mol de cianuro de hidrógeno con 1 mol de 2-metilenoglutaronitrilo, pueden variar ampliamente las cantidades relativas de 2-metilenoglutaronitrilo y cianuro de hidrógeno carga-

30.



das a la reacción. En general, pueden emplearse proporciones que oscilan entre 1 mol de 2-metilenoglutaronitrilo por 100 moles de cianuro de hidrógeno hasta 100 moles de 2-metilenoglutaronitrilo por mol de cianuro de hidrógeno. Con preferencia, los reactantes se cargan en una proporción molar de cianuro de hidrógeno a 2-metilenoglutaronitrilo del orden de 0,9:1 a 5:1 aproximadamente, más preferiblemente de 1:1 a 2:1 aproximadamente.

5. Es más ventajoso operar con un exceso de cianuro de hidrógeno sobre la cantidad estequiométricamente necesaria, para lograr la máxima conversión de 2-metilenoglutaronitrilo y reducir con ello al mínimo la cantidad de 2-metilenoglutaronitrilo sin reaccionar que ha de ser reciclado. Desde luego, cualquier cianuro de hidrógeno sin reaccionar puede separarse convenientemente de la mezcla efluente para su reciclo y reutilización en el proceso.

10. En la realización de la reacción de adición, pueden emplearse tanto procesos continuos como discontinuos, aunque, considerando la tendencia moderna de las plantas químicas de elevada producción, se prefieren los procesos continuos. Estos pueden implicar el empleo de un solo reactor o de un número de reactores en serie o en paralelo.

15. La reacción de adición puede efectuarse en presencia o en ausencia de disolventes, si bien se prefiere el empleo de disolventes. Cuando se utilizan, la cantidad de dichos disolventes puede oscilar entre 5 y 99 % en peso aproximadamente de la mezcla de reacción, aunque en general se prefiere, cuando el disolvente no es ni un reactante ni un producto, que el disolvente se utilice en cantidades de 20 a 95 % en peso aproximadamente de la carga total a la reacción. Se prefieren las

20.

25.

30.

408606

- 9 -



5. concentraciones de 2-metilenoglutaronitrilo de 3 a 60 % en peso aproximadamente de la carga a la reacción de adición, aunque pueden emplearse concentraciones de 2-metilenoglutaronitrilo tan bajas como 1 % en peso e incluso inferiores, si bien con unos resultados algo menos ventajosos.

10. La segunda reacción del proceso de dos etapas se traduce en la deshidrocianación del 1,2,4-tricianobutano sometiendo el 1,2,4-tricianobutano a una reacción del tipo pirólisis, con lo cual se disocia cianuro de hidrógeno. Esta reacción, igualmente, puede efectuarse en fase vapor o líquida. Hablando en términos generales, la pirólisis se efectúa a temperaturas del orden de 100 a 1.000°C aproximadamente, si bien esta temperatura puede variarse. Más convenientemente, la pirólisis se efectúa en fase líquida a temperaturas de 100 a 700°C aproximadamente, más convenientemente entre 200 y 500°C aproximadamente y preferiblemente a temperaturas entre 220 y 350°C aproximadamente.

15. Más convenientemente, en la deshidrocianación se emplea un catalizador básico. En la operación en fase vapor, 20. el catalizador básico está soportado preferiblemente sobre un sustrato sólido, tal como coque, carbón vegetal, alúmina, sílice-alúmina, alúmino-silicatos, gel de sílice o similares. En la reacción en fase líquida, el catalizador está disuelto o suspendido en la mezcla de reacción y por lo tanto no es necesario soporte alguno. 25.

30. Cuando se utilizan catalizadores, y de hecho se prefiere, las cantidades empleadas pueden variar ampliamente. En general, se utilizan cantidades suficientes para proporcionar de 0,01 a 1.000 milimoles de catalizador por litro de solución de reacción, convenientemente de 0,05 a 500 milimoles



de catalizador por litro de solución de reacción y preferiblemente de 0,1 a 400 milimoles de catalizador por litro de solución de reacción.

5. Aquí se pueden emplear también disolventes en las mismas cantidades esencialmente que las indicadas anteriormente en conexión con la etapa de adición.

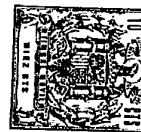
10. El pirolizado, es decir, la mezcla de reacción obtenida de la reacción de pirólisis o deshidrocianación, se procesa por medios convencionales tales como, por ejemplo, destilación para recuperar el producto 1,4-dicianobutenos. Los 1,4-diciano-1-butenos cis y trans son los componentes principales de los productos obtenidos, aunque también están presentes los 1,4-diciano-2-butenos cis y trans. Todos estos materiales son desde luego precursores de adiponitrilo. Cualquier disociación del grupo ciano del átomo de carbono 1 del material cargado (1,2,4-tricianobutano) se traduce en la producción de 2-metilenoglutaronitrilo que, evidentemente, puede reciclarse de modo conveniente a la etapa de adición.

15. Es ventajoso efectuar la deshidrocianación de modo tal que el cianuro de hidrógeno se separe de la mezcla de reacción a medida que se forma.

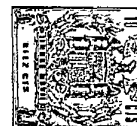
20. Evidentemente, se desea efectuar la deshidrocianación del 1,2,4-tricianobutano de forma tal que se consiga la selectividad más elevada hacia los 1,4-dicianobutenos deseados y hacia el 2-metilenoglutaronitrilo el cual puede reciclarse sin pérdida significativa de rendimiento. Por lo tanto, de acuerdo con otra versión de esta invención, se ha encontrado que se consigue una selectividad de deshidrocianación significativamente mejorada manteniendo bajas concentraciones de producto durante la pirólisis. En esta versión, no están presentes
- 25.
- 30.

408606

- 11 -



- más de 40 moles % de 1,4-dicianobuteno más 2-metilenoglutaronitrilo en relación al 1,2,4-tricianobutano, durante toda la deshidrocianación. La realización de la pirólisis de este modo tiende a reducir al mínimo el grado en el cual se producen
5. otras reacciones durante la deshidrocianación y que darán lugar a la formación de subproductos indeseables. Incluso más ventajas en términos de la selectividad, es el mantenimiento de la concentración en la reacción de deshidrocianación de
10. 1,4-dicianobuteno más 2-metilenoglutaronitrilo con respecto al 1,2,4-tricianobutano, a un nivel preferiblemente no superior a 20 moles % y más conveniente a un nivel no superior a 10 moles % durante la deshidrocianación. En consecuencia, durante la deshidrocianación, se obtienen los mejores resultados cuando la concentración de 1,4-dicianobuteno más 2-metileno-
15. glutaronitrilo se mantiene en un valor no superior a 4 moles por 10 moles de 1,2,4-tricianobutano sin reaccionar en la mezcla de reacción, con preferencia no superior a 2 moles y más convenientemente no superior a 1 mol por 10 moles de 1,2,4-tricianobutano sin reaccionar.
20. Se ha encontrado que mediante la realización de la reacción de deshidrocianación mientras se mantiene a un mínimo la concentración de estos productos de deshidrocianación (es decir, los 1,4-dicianobutenos y 2-metilenoglutaronitrilo) en la mezcla de reacción líquida, se consiguen las selectividades
25. muy elevadas hacia estos productos. Practicamente, la deshidrocianación se efectúa mientras se mantienen las concentraciones especificadas bajas de producto en cualquiera de diversos modos. En un sistema continuo de reacción, la deshidrocianación se efectúa convenientemente bajo condiciones tales
30. que los 1,4-dicianobutenos y 2-metilenoglutaronitrilo se vapo-



- rizan inmediatamente y se separan de la zona de reacción junto con el cianuro de hidrógeno. Un método preferido consiste en realizar la deshidrocianación empleando una mezcla de reacción hirviendo y tomando algo del triclanobutano junto con
5. los productos de deshidrocianación por cabeza. Mediante un ajuste apropiado de la temperatura y presión y reciclaje del triclanobutano hirviendo, se consiguen fácilmente las bajas concentraciones deseadas de 1,4-dicianobutenos y 2-metileno-glutaronitrilo. Así, para facilitar el control de la concen-
10. tración, es deseable en general realizar la pirólisis a presiones comprendidas entre 0,01 y 100 atmósferas absolutas aproximadamente, cuando la pirólisis se efectúa a las temperaturas normalmente deseadas y preferidas. Desde luego, pueden emplearse presiones superiores, especialmente para temperatu-
15. ras de pirólisis superiores. Otro procedimiento en un sistema continuo consiste en proporcionar un disolvente de punto de ebullición relativamente superior, teniendo dicho disolvente un punto de ebullición cercano y con preferencia algo más
20. elevado que el isómero de 1,4-dicianobuteno de punto de ebullición más alto, hirviendo este disolvente y los productos de deshidrocianación durante la reacción. Cuando se utilizan dichos disolventes de ebullición relativamente superior, el disolvente puede comprender de 5 a 95 % en peso aproximadamente de la mezcla de reacción en fase líquida, convenientemente de
25. 10 a 90 % en peso aproximadamente de la mezcla de reacción en fase líquida y con preferencia de 20 a 80 % en peso aproximadamente de la mezcla de reacción en fase líquida.

En un sistema discontinuo, las concentraciones de los productos pueden controlarse a un nivel inferior al máximo anteriormente especificado sin eliminar productos ciano

30.

408606



5. mediante el control de la conversión de deshidrocianación a un nivel apropiadamente bajo en cada una de las reacciones discontinuas, es decir, a una conversión de 28,6 % o menos, aunque pueden conseguirse conversiones superiores con una eliminación apropiada de producto durante la reacción.

10. De hecho, el procedimiento preferido es un sistema continuo, hirviéndose constantemente los 1,4-dicianobutenos y 2-metilenoglutaronitrilo de la mezcla de reacción junto con disolvente o con algún triclanobutano y, desde luego, el cianuro de hidrógeno que es también un producto de la deshidrocianación. Es especialmente ventajoso en tales sistemas proporcionar una zona de destilación fraccionada en asociación directa con el reactor de deshidrocianación de modo que los vapores de la mezcla de reacción de deshidrocianación pasen directamente a la columna de fraccionamiento con lo cual los  
15. productos deseados se separan como destilado del disolvente o triclanobutano, reciclándose este último a la zona de deshidrocianación.

20. Se ha encontrado que manteniendo bajas concentraciones de 2-metilenoglutaronitrilo y 1,4-dicianobutenos en la mezcla de reacción de deshidrocianación, se consiguen sustanciales mejoras en el rendimiento. Por ejemplo, pueden conseguirse selectividades de deshidrocianación a cualquiera de los productos diciano 1,4-lineales deseados y al 2-metileno-  
25. glutaronitrilo reciclable, del orden de 90-100 %. En contraste, cuando se mantienen en la mezcla de reacción concentraciones significativamente superiores de estos productos, se obtienen selectividades inferiores.

30. Anteriormente se ha indicado que los catalizadores básicos se emplean preferiblemente en la reacción de adición



- y en la de pirólisis habiéndose indicado también anteriormente las cantidades de dichos catalizadores que adecuadamente se utilizan. Ejemplos de dichos catalizadores básicos son los compuestos que tienen como mitad catiónica un metal alcalino;
5. un metal alcalinotérreo, un metal de los grupos IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica; un metal de la serie de los lantánidos; indio; talio; plomo así como los cationes amonio o fosfonio. Estos cationes pueden estar asociados con una amplia variedad de aniones incluyendo: cianuro,
10. cianato, acetato, propionato, butirato, octoato, benzoato, salicilato, acetilacetato, así como otros aniones derivados de ácidos relativamente débiles. Pueden emplearse también fenolatos, alcóxidos, carbonatos, sulfonatos, amidas, fosfatos, polifosfatos, óxidos, hidróxidos y similares. Sustancias catalíticas adicionales que tienen características básicas que son
15. activas como catalizadores en las diversas etapas de esta invención incluyen aminas heterocíclicas (por ejemplo, pirrol y piridina entre otras) así como aril, alquil y cicloalquilaminas; fosfinas; arsinas y estibinas y adicionalmente, desde
20. luego, hidróxidos de amonio y fosfonio cuaternario. Son también adecuadas las resinas básicas intercambiadoras de iones. Debe observarse que durante las reacciones que se presentan en esta invención, en el proceso de dos etapas, el catalizador puede experimentar por sí mismo un cambio químico. Por ejemplo,
25. se cree, si bien no se ha confirmado, que los catalizadores que se suministran a los sistemas de reacción en forma de compuestos que tienen aniones distintos al cianuro, se convierten al menos en parte en los correspondientes cianuros. Evidentemente, por lo tanto, la mitad aniónica de la sustancia
30. catalítica no es de ningún factor crítico particular aunque

408606

- 15 -



- se ha observado que los aniones de ácidos fuertes (tales como nitrato, sulfato y los haluros) tienden a disminuir en cierto grado las velocidades de reacción. Igualmente, es evidente que las sustancias organometálicas tales como, por ejemplo, ciclo-
5. pentadienil-sodio y butil-litio, representan también especies catalíticas activas puesto que ya se conoce que los compuestos de este tipo pueden reaccionar con cianuro de hidrógeno y por lo cual se convierten fácilmente a los correspondientes cianuros metálicos. En adición, debe observarse que los compuestos de
10. amonio y fosfonio cuaternario pueden ser generados mediante un proceso in situ de cuaternización durante la reacción cuando se cargan aminas heterocíclicas, aminas terciarias o fosfines terciarias, como catalizadores, al sistema utilizado. Los compuestos que se cree experimentan dicha reacción típica de cuaternización, son
15. trioctilamina, trifenilfosfina, tributilfosfina, triciclohexilfosfina y 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octano.

- Catalizadores típicos son: hidróxido de Cs, cianuro de K, cianuro de Na, óxido de Li, amida de Li, hidróxido de Li, carbonato de Ca, hidróxido de Sr, metóxido de Na, óxido de Ba,
20. óxido de Zr, hidróxido de Mn, cianuro de Ni, óxido de Zn, cianuro de Cd, hidróxido de Tl, acetato de Pb, hidróxido de bencil-trimetilamonio, hidróxido de Ce, acetato de Er,  $K_3Fe(CN)_6$  y tartrato de LiTl, acetato de Li, butirato de Li, estearato de Li, carbonato de Li, benzoato de Li, cianuro de Li, acetilsalicilato
25. de Li, tiocianato de Li, óxido de Mg, cianuro de Mg, cianuro de Ca, hidróxido de Ca, benzoato de Sr, cianuro de Sr, naftenato de Ba, naftenato de Ca, acetato de Ce y formato de Er e isobutirato de Li.

- Los catalizadores preferidos son fosfinas y aminas
30. y compuestos de los siguientes cationes: K, Na, Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Tl, Pb, Mn y un metal de tierras raras así como,



particularmente para la reacción de adición, los metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica, especialmente níquel y cobalto.

5. Los catalizadores particularmente preferidos son fosfinas terciarias y aminas terciarias y compuestos de los siguientes cationes: K, Na, Li, Ca, Sr, Ba y un metal de tierras raras, así como, particularmente para la reacción de adición, cationes del Grupo VIII de la Tabla Periódica, en especial níquel y cobalto.
10. Los catalizadores más preferidos para las reacciones de adición y pirólisis son los metales alcalinos y alcalinotérreos y en especial los compuestos de litio (hidróxido, óxido, cianuro, carbonato, etc.) así como las fosfinas terciarias alifáticas y cicloalifáticas, aminas heterocíclicas y aminas terciarias alifáticas. Los catalizadores de fosfinas y aminas preferidos son: trifenilfosfina; tributilfosfina; trioctilfosfina; tri-isopropilfosfina; tri-ciclohexilfosfina; trimetilamina, tributilamina, triciclohexilamina; 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octano e hidróxido de benciltrimetilamonio.
15. Las trialquil y cicloalquil-fosfinas son sorprendentemente unos catalizadores más eficaces que las correspondientes aminas. Esto no debería ser así puesto que las fosfinas son unas bases mucho más débiles que las aminas y de este modo deberían ser menos activas. Las fosfinas son tan activas como la base fuerte LiOH, en una base molar, y son únicas puesto que su actividad no es debida totalmente a su concentración como bases. Las tricicloalquilfosfinas, tales como triciclohexilfosfina, triciclooctilfosfina y triciclo-pentilfosfina, junto con K, Na, Li, Sr, Ba y las sales lantánidas son totalmente adecuadas para utilizarse en las reacciones de adición y piró-
- 20.
- 25.
- 30.

408606

- 17 -



lisis. Los metales alcalinos y alcalinotérreos así como las fosfinas alquílicas y cicloalquílicas terciarias son unos catalizadores especialmente sobresalientes en la reacción de pirólisis.

5. Como se ha indicado anteriormente se pueden emplear disolventes en cada una de las dos reacciones del proceso en dos etapas. Disolventes adecuados incluyen: hidrocarburos (parafinas, cicloparafinas y aromáticos), éteres, alcoholes, ésteres, sulfóxidos dialquílicos, dialquilamidas y nitrilos. Sin embargo, se prefiere en general el empleo de disolventes polares en vez de no polares puesto que se ha observado que la presencia de disolventes polares tiende a proporcionar velocidades de reacción incrementadas en comparación con los sistemas que utilizan disolventes no polares. Los disolventes preferidos para la reacción de adición incluyen generalmente cualquier material polar que no reaccione con el metilenglutaronitrilo, cianuro de hidrógeno o dicianobutenos bajo las condiciones de reacción. Ejemplos de dichos disolventes preferidos para la reacción de adición son los nitrilos incluyendo propionitrilo, acetonitrilo, adiponitrilo, 2-metilenglutaronitrilo mismo y más preferiblemente 1,2,4-tricianobutano. Las características del punto de ebullición se traducen en una clase ligeramente diferente de disolventes particularmente preferidos para la reacción de pirólisis del proceso de dos etapas, pudiéndose mencionar como ejemplos: acetonitrilo, estearonitrilo, cera sintética de laurel (palmitina), poliglicol 600 y diestearato de poliglicol 600.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

30. Con frecuencia, pueden emplearse ventajosamente pequeñas cantidades de inhibidores convencionales de la polimerización (por ejemplo, t-butilcatecol, azufre, hidroquinona y



similares) en cada una de las etapas del proceso para reducir al mínimo el grado de una posible polimerización que a veces podría ocurrir.

5. A través del procedimiento anteriormente descrito, puede observarse que el acrilonitrilo se convierte eficazmente a un precursor 1,4-dicianobuteno lineal tanto de adiponitrilo como de hexametilendiamina por medios eficaces y directos. El empleo de reactivos costosos y elevadas necesidades de energía que se utilizan en la técnica anterior, se evita prácticamente. El proceso es simple y altamente eficaz.

10. Con el fin de ilustrar más claramente la invención, se proporcionan los siguientes ejemplos que ilustran varias versiones de la misma:

EJEMPLO 1

15. Deshidrocianación de 1,2,4-tricianobutano

20. Se calienta en un horno eléctrico, un tubo vertical de acero inoxidable de 6,35 mm (50,80 cm de longitud) con una entrada en la parte superior y una salida en el fondo. En el fondo del tubo se coloca una capa de lana de acero inoxidable sobre la cual se coloca el catalizador de deshidrocianación; 5 ml de carbón activo conteniendo 15 % en peso de cianuro de potasio sobre la superficie. En la parte superior del catalizador se coloca una capa de 15,24 cm de pequeñas perlas de cristal. Se emplea un termopar para medir la temperatura en
25. la zona de reacción. En la parte superior del tubo se introduce una lenta corriente de 1,2,4-tricianobutano fundido y se diluye con nitrógeno que se utiliza como gas vehículo. El 1,2,4-tricianobutano se vaporiza tras ponerse en contacto con las perlas de cristal calientes, y los vapores se someten in-
30. mediatamente a la temperatura de reacción. Los productos de



reacción se condensan en un condensador de cristal después de pasar por la salida del tubo y se recogen en recipientes enfriados con acetona/hielo seco.

En la práctica, bajo las siguientes condiciones:

5. temperatura = 350°C, velocidad de alimentación = 0,25 moles de 1,2,4-tricianobutano por hora y 0,75 moles de nitrógeno por hora, reacciona aproximadamente un 25 % del tricianobutano y se recupera un producto de reacción compuesto de 55 % de 1,4-diciano-1-buteno (trans/cis), 5 % de 1,4-diciano-2-buteno (trans/cis) y 40 % de 2-metilenoglutaronitrilo basado en el análisis cromatográfico gas/líquido.

#### EJEMPLO 2

##### Deshidrocianación de 1,2,4-tricianobutano

15. Se repite el experimento descrito en el ejemplo 1 a una temperatura de 450°C con la diferencia de que no se utiliza catalizador de deshidrocianación. El espacio comprendido entre las perlas de cristal y la lana de acero inoxidable se llena con carburo de silicio (carborundum). En este experimento, se recupera un producto de reacción que tiene la siguiente composición: 25 % 1,4-diciano-1-buteno (trans/cis), 20. 2 % 1,4-diciano-2-buteno (trans/cis) y 73 % 2-metilenoglutaronitrilo.

#### EJEMPLO 3

##### a) Dimerización de acrilonitrilo

25. Una mezcla de 160 g de acrilonitrilo, 10 g de hidroquinona y 600 ml de dioxano, se calienta a reflujo a una presión de una atmósfera y bajo una atmósfera de argón preparificado. En un periodo de 20 minutos, se añade gradualmente una solución que contiene 6 g de triciclohexilfosfina en 200 ml de dioxano. 30. La mezcla se calienta a reflujo durante 20 minutos



408606

- 21 -



- (aproximadamente 1 gramo/minuto) a un matraz de reacción bien agitado que contiene una suspensión de 20 g de cianuro de sodio en 50 ml de eicosano a una temperatura de  $300 \pm 10^{\circ}\text{C}$ . El matraz de reacción se proporciona con una pequeña columna
5. Vigreux que se conecta a un condensador refrigerado con agua y a un recipiente de producto enfriado con hielo seco/acetona. Durante la reacción, se pasa una corriente lenta de argón a través del reactor al interior del sistema de columna y condensador. Como productos de reacción se recupera una mezcla estequiométrica de producto deshidrocianado (1,4-dicianobutenos y 2-metilenoglutaronitrilo) y cianuro de hidrógeno. El
10. rendimiento en producto es del 46 % y el producto de reacción, según se determina por análisis cromatográfico gas-líquido, tiene la siguiente composición en peso: 60 % de 1,4-diciano-1-
15. buteno (trans/cis), 5 % de 1,4-diciano-2-buteno (trans/cis) y 35 % de 2-metilenoglutaronitrilo. El producto de reacción total se fracciona a través de una columna Oldershaw de 20 platos recogiéndose las siguientes cuatro fracciones:
1. fracción 25-35°C/1 atmósfera; (HCN)
  20. 2. fracción 35-100°C/1 atmósfera; (propionitrilo, disolvente)
  3. fracción 138-142°C/16 mmHg; (2-metilenoglutaronitrilo)
  4. fracción 142-170°C/16 mmHg; (1,4-dicianobutenos).
- El cianuro de hidrógeno (recuperado como fracción 1) y el 2-metilenoglutaronitrilo (recuperado como fracción 4) se
25. convierten en 1,2,4-tricianobutano empleando trietilamina como catalizador, de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 3b. El tricianobutano así obtenido resulta ser físico y químicamente idéntico al 1,2,4-tricianobutano preparado a
30. partir de 2-metilenoglutaronitrilo obtenido por dimerización de acrilonitrilo.

EJEMPLO 4Preparación de 1,2,4-tricianobutano

5. Una carga consistente en 2,5 g de 2-metilenoglutaronitrilo, 1,27 g de una solución al 50 % de HCN en propionitrilo, 6,15 g de propionitrilo y 0,025 g de tri-n-butilfosfina, se coloca en una ampolla de cristal con gruesas paredes, de 30 mm, y se sella bajo una atmósfera de argón. Esto corresponde a una relación molar de HCN a metilenoglutaronitrilo de 1/1 y 0,25 % en peso de catalizador. El tubo se coloca en un
10. baño de agua a 50°C durante 2 horas, se enfría el tubo y se abre, añadiéndose 0,2 ml de ácido acético para desactivar el catalizador. El efluente de reacción se analiza entonces por valoración y por cromatografía gas-líquido. La conversión de HCN es del 93,3 % mientras que la del metilenoglutaronitrilo es del 99,6 %, por lo que prácticamente la totalidad del HCN
15. reaccionado se convierte a 1,2,4-tricianobutano. El 1,2,4-tricianobutano se convierte a 1,4-dicianobuteno por deshidrocianación.

EJEMPLO 5

20. Se efectúa una serie de experimentos utilizando varios catalizadores y empleando disolvente de propionitrilo, de un modo similar al descrito en el ejemplo 4. En cada caso, los materiales designados se cargan a reactores de cristal, de gruesas paredes, sellados bajo argón y calentados a la temperatura designada para el tiempo designado. Las reacciones
25. son entonces enfriadas y los contenidos se analizan por valoración y cromatografía de gases con respecto a la conversión de HCN y 2-metilenoglutaronitrilo. La estrecha correspondencia en estas cifras de conversión, indica, en cada caso, una selectividad hacia 1,2,4-tricianobutano de un 95 % aproximadamente
- 30.

408606

- 23 -



o más.

T A B L A I

Alimentación				Condiciones		Conversión	
% en peso de MGN	Relación molar HCN/MGN	Catalizador	% en peso de catalizador	Temp. °C.	Tiempo hrs.	% HCN	% MGN
25	1/1	TEA	1,0	50	2	49,2	51,0
25	2/1	TEA	1,0	50	2	36,7	70,5
50	1/1	TEA	1,0	50	2	85,0	80,0
25	1/1	TBP	1,0	50	2	96,0	94,5
25	1/1	TBP	0,1	50	2	93,2	96,0
50	1/1	TBP	0,1	50	2	59,0	62,0
25	1/1	TBP	0,01	50	2	10,2	8,8
25	1/1	TBP	1,0	30	2	88,0	98,8
25	1,03/1	TBP	0,25	50	2	90,2	99,6
25	1,03/1	TBP	0,25	50	1	85,6	94,3
25	1/1	LiOH	1,0	50	2	99,5	95,0
25	1/1	LiOH	0,1	50	2	97,0	95,2
25	1,03/1	LiOH	0,05	50	2	93,0	94,5
25	1,03/1	LiOH	0,01	50	2	32,8	28,2
25	2/1	Dowex-3	3,0	50	2	13,8	31,6

MGN = 2-metilenoglutaronitrilo

TCB = 1,2,4-tricianobutano

TEA = trietilamina

TBP = tri-n-butilfosfina

Dowex-3 = resina básica intercambiadora de iones.

Experimentos realizados de un modo similar al anterior utilizando hidróxido sódico como catalizador, no se traducen en la conversión de HCN o metilenoglutaronitrilo debido, según se cree, a la insolubilidad del catalizador y a la falta



de agitación durante el experimento y, con respecto al hidróxido de magnesio, a la baja actividad catalítica en las condiciones de reacción. El 1,2,4-tricianobutano se convierte a 1,4-dicianobuteno mediante deshidrocianación.

5.

EJEMPLO 6

Se carga un autoclave de 1 litro con 500 cc de 1,2,4-tricianobutano, bajo un manto de nitrógeno, y se calienta a 60°C. En el reactor, se alimenta entonces 2-metilenoglutaronitrilo líquido a una velocidad de 108 g/hora. El catalizador de tri-n-butilfosfina está contenido en la corriente de 2-metilenoglutaronitrilo a una concentración de 0,33 % en peso. Se burbujea gas de cianuro de hidrógeno en el interior del autoclave a una velocidad de 28,9 g/hora. Se mantiene un nivel constante de líquido extrayendo líquido del reactor a una velocidad de 150 cm<sup>3</sup>/hora. El autoclave se deja funcionar durante 4 horas, en cuyo tiempo se consigue un régimen constante como se indica por la constancia de los análisis de los efluentes.

10.

15.

20.

25.

Durante 1 hora, se acumula una muestra efluente. La composición de la muestra es 92,1 % en peso de tricianobutano, 3,9 % en peso de 2-metilenoglutaronitrilo. Esto corresponde a una conversión del 95 % del 2-metilenoglutaronitrilo alimentado y a una selectividad del 98 % hacia 1,2,4-tricianobutano basado en el 2-metilenoglutaronitrilo consumido. El 1,2,4-tricianobutano se convierte a 1,4-dicianobuteno por deshidrocianación.

EJEMPLO 7Deshidrocianación discontinua de 1,2,4-tricianobutano

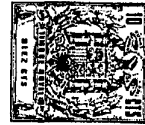
Se cargan 40 g de 1,2,4-tricianobutano (TCB) en un reactor de vidrio de 100 ml, agitado, y se calienta a 240°C.

30.

La reacción se inicia entonces mediante la adición de 0,013 g

408606

- 25 -



- de catalizador de acetato de litio y 100 ml/minuto de gas argon se pasan a través del líquido de reacción y al interior de un matraz agitado de 250 ml que contiene 125 ml de amoniaco 0,2 molar, en donde el producto de reacción de cianuro de hidrógeno se absorbe y valora con nitrato de plata 1N. Durante la reacción, se extraen 4 muestras de 2 ml de mezcla de reacción analizándose con respecto al contenido en 1,4-dicianobutenos (1,4 DCB) y 2-metilenoglutaronitrilo (2 MGN). La conversión se calcula en base a la cantidad de cianuro de hidrógeno determinado.

Los resultados así obtenidos se ofrecen en la siguiente tabla y demuestran, claramente, la relación existente entre la concentración de 1,4-dicianobutenos + 2-metileno-glutaronitrilo y la selectividad de reacción:

15.	Tiempo de reacción Hr.	Conversión de TCB %	Concentración de 1,4-DCB y 2-MGN, mol %	Selectividad total %
	0,5	1,3	1,2	92,3
	1,0	3,0	2,2	73,5
	1,5	4,7	3,0	64,0
	2,0	6,0	3,0	50,0

20. 
$$\frac{\text{Moles 1,4 DCB + 2 MGN}}{\text{Moles TCB}} \times 100$$

$$\frac{\text{Moles 1,4 DCB + 2 MGN formado}}{\text{Moles TCB reaccionados}} \times 100$$

#### EJEMPLO 8

25. Se sigue el procedimiento del ejemplo 7 empleando adiponitrilo como disolvente e hidróxido de litio como catalizador. En el reactor se cargan 4,9 g de 1,2,4-tricianobutano y 39 g de adiponitrilo, calentándose a 250°C. Se añaden, como catalizador, 0,002 g de hidróxido de litio para iniciar la reacción de deshidrocianación. La conversión de 1,2,4-



tricianobutano se sigue mediante análisis de cromatografía gas-líquido de la mezcla de reacción (conversión I) así como mediante análisis de cianuro de hidrógeno del gas de salida (conversión II). Los resultados se resumen en la siguiente tabla:

5.

Tiempo de reacción hr.	Conversión I %	Conversión II %	Concentración 1,4 DCB + 2- MGN mol% <sub>TCB</sub>	Selectividad total % <sub>TCB</sub>
0,5	--	10,3	10,9	95
1,0	15,0	15,1	16,3	91
1,5	--	17,8	17,8	88
2,25	20,3	21,1	21,9	82

10.

$\frac{\text{Moles } 1,4 \text{ DCB} + 2 \text{ MGN}}{\text{Moles TCB}} \times 100$

Moles TCB

$\frac{\text{Moles } 1,4 \text{ DCB} + 2 \text{ MGN formado}}{\text{Moles TCB reaccionados}} \times 100$

Moles TCB reaccionados

#### EJEMPLO 9

15.

#### Deshidrocianación continua de 1,2,4-tricianobutano

Se realiza una deshidrocianación continua de 1,2,4-tricianobutano empleando un alambique molecular en película, de cristal, encamisado, modelo 50-2, el cual fué fabricado por Arthur F. Smith, Inc. El condensador interno se enfría con agua circulando a 25°C y la camisa exterior se calienta mediante ftalato de dimetilo gaseoso a 284°C. El reactor en película se evacua a 45 ± 5 mm de Hg y se pasan a través del reactor, desde el fondo, 300 ml/minuto de argon precalentado.

20.

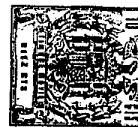
Los productos de reacción de cabeza son atrapados a una temperatura de hielo seco/acetona (-80°C). Al reactor se alimentan, por hora, 300 gramos de 1,2,4-tricianobutano mezclado con 3 g de estearato de litio precalentado a 150°C. Durante la reacción, los productos condensados se recogen en el condensador interno así como en la trampa enfriada con hielo seco/acetona.

25.

30.

El 1,2,4-tricianobutano sin convertir que no se vaporiza du-

408606



- rante la reacción, se recoge como residuo junto con algunos subproductos y catalizador. Durante 1 hora de reacción, se obtienen los siguientes resultados: el contenido combinador de los productos recogidos en la trampa y por cabeza son analizados encontrándose que están compuestos por 7,3 gramos de cianuro de hidrógeno, 9,4 g de 2-metilenoglutaronitrilo, 9,1 g de 1,4-dicianobuteno-1 (trans), 9,1 g de 1,4-diciano-buteno-1 (cis) y 235 g de 1,2,4-tricianobutano. El residuo se analiza encontrándose que tiene la siguiente composición: 1,1 g de subproductos, 3 g de catalizador, 28,8 g de 1,2,4-tricianobutano y menos de 1 mol % de 2-metilenoglutaronitrilo y 1,4-dicianobutenos.
- 5.
- 10.

- Basado en los datos obtenidos, la conversión de 1,2,4-tricianobutano se calcula en un 12 % y la selectividad de la deshidrocianación en un 96 %.
- 15.

EJEMPLO 10

- Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 9 a una presión de 740 mm de Hg. A esta temperatura, se obtiene una cantidad decreciente de ebullición en comparación con el ejemplo 9. La concentración relativa de 2-metilenoglutaronitrilo y 1,4-dicianobutenos en el residuo, es, por análisis, de 5 moles % y la selectividad de la reacción se calcula como del 50 % a una conversión de 1,2,4-tricianobutano del 13 %.
- 20.

EJEMPLO 11

- Deshidrocianación continua de 1,2,4-tricianobutano en un reactor en ebullición.
- 25.

- Se precalientan a 150°C, 70 g/hora de 1,2,4-tricianobutano y 3 g/hora de estearato de litio y se alimentan continuamente a un reactor de película descendente (evaporador) de acero inoxidable 304. El reactor tiene un diámetro interno de
- 30.



- 50,8 mm y un área de evaporación de 322,5 cm<sup>2</sup> y en la parte superior está conectado directamente a una columna de fraccionamiento de 25,4 mm con aproximadamente 5 platos teóricos. La columna está dotada con un separador de reflujo en la parte superior el cual está conectado a un sistema de vacío a una presión de 45 mm de Hg. El reactor se calienta con un baño de sal y la temperatura se controla en 285 ± 3°C. Se alimentan 300 ml/minuto de argon precalentado (285°C) a través del reactor, desde el fondo, en contracorriente con la película descendente de mezcla de reacción. El área de evaporación se limpia con rodillos de carbón al objeto de mejorar la velocidad de evaporación. Durante el experimento, el producto se recoge continuamente por cabeza a una relación de reflujo de 1:4 (posterior) y por el fondo del reactor se extrae el 1,2,4-tricianobuteno sin convertir junto con el catalizador, compuestos pesados (subproducto) y algo de producto. Para 1 hora de reacción se obtienen los siguientes resultados. Producto de cabeza: 28 g de 2-metilenoglutaronitrilo y 1,4-dicianobutenos, 3 g de 1,2,4-tricianobutano y 7,9 g de cianuro de hidrógeno. Producto extraído por el fondo del reactor: 30 g de 1,2,4-tricianobutano, 3 g de estearato de litio, 2,5 g de subproductos (pesados) y 0,6 g de 2-metilenoglutaronitrilo y 1,4-dicianobutenos (correspondiente a una concentración relativa de 2,5 moles %). La conversión de 1,2,4-tricianobutano se calcula en un 55,7 % y la selectividad de la reacción en un 92 %.

El producto de cabeza se fracciona a través de una columna Oldershaw de 40 platos y se recogen 8 g de 2-metileno glutaronitrilo practicamente puro como fracción que hierve entre 131 y 133°C a una presión de 10 mm de Hg. El 2-metileno-glutaronitrilo así obtenido se convierte a 1,2,4-tricianobutano

408606

- 29 -



5. por reacción con cianuro de hidrógeno a 50°C empleando tri-  
butilfosfina como catalizador. El 1,2,4-tricianobutano así  
preparado resulta ser físicamente y químicamente idéntico al  
1,2,4-tricianobutano preparado a partir de 2-metilenoglutaronitrilo comercial y cianuro de hidrógeno bajo las mismas condiciones.

N O T A

=====

10. Describida suficientemente la naturaleza del invento,  
así como la manera de realizarse 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  
15. corresponde a cinco solicitudes de patente presentadas en  
Norteamérica con los nos. y fechas: 198.987 de 15 de noviembre  
de 1.971; 285.271 de 31 de agosto de 1.972; 285.272 de 31 de  
agosto de 1.972; 286.784 de 6 de septiembre de 1.972 y  
298.115 de 16 de octubre de 1.972, acogiéndose por lo tanto a  
los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en  
vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento  
20. por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en  
España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR 1,4-DICIANO BUTENO;  
caracterizándose por lo siguiente:

25. 1.- Procedimiento para preparar 1,4-dicianobuteno,  
caracterizado porque comprende (a) hacer reaccionar 2-metileno  
glutaronitrilo con cianuro de hidrógeno para formar 1,2,4-tri-  
cianobutano y (b) deshidrocianar dicho 1,2,4-tricianobutano  
para formar 1,4-dicianobuteno.

30. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el 1,2,4-tricianobutano se deshidrociana a una temperatura del orden de 100 a 1.000°C en presencia de un cata-

*Pz*  
*De*



lizador básico.

5. 3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el 1,2,4-tricianobutano se prepara haciendo reaccionar 2-metilenoglutaronitrilo con cianuro de hidrógeno, en fase líquida a temperatura de 0 a 300°C y en presencia de un catalizador básico.
10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura del orden de 40 a 150°C.
15. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 3 y 4, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura del orden de 50 a 125°C.
20. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado porque el catalizador básico para la reacción de 2-metilenoglutaronitrilo es una fosfina o una amina o un compuesto de los metales alcalinos; de los metales alcalinotérreos; de un metal de los Grupos IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB u VIII de la Tabla Periódica; de un metal de la serie lantánida; indio; talio o plomo.
25. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la deshidrocianación se efectúa a una temperatura de 100 a 700°C en presencia de un catalizador básico.
30. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el 1,2,4-tricianobutano se deshidrociana en fase líquida mientras se mantiene la concentración de 1,4-dicianobutenos y 2-metilenoglutaronitrilo, con respecto al 1,2,4-tricianobutano, a un nivel no superior a 40 moles % en la mezcla de reacción líquida durante la deshidrocianación.
- Re*

408606

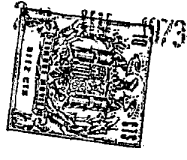
- 31 -



- 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la concentración se mantiene en un valor no superior a 20 moles %.
5. 10.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la concentración se mantiene en un valor no superior a 10 moles %.
10. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado porque los 1,4-dicianobutenos y 2-metilenoglutaronitrilo se separan en forma de vapor de la mezcla de reacción, y los vapores se pasan directamente a una zona de destilación fraccionada para recuperar 1,4-dicianobuteno y 2-metilenoglutaronitrilo.
15. 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la deshidrocianación se efectúa en presencia de un catalizador básico, consistente en una fosfina o una amina o un compuesto de los metales alcalinos; metales alcalinotérreos; un metal de los Grupos IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB u VIII de la Tabla Periódica; un metal de la serie lanfánida; indio; talio o plomo.
20. 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 12, caracterizado porque el catalizador básico es una amina heterocíclica, una arilamina, una alquilamina, una cicloalquilamina, una arsina, una estibina o un hidróxido de amonio o fosfonio cuaternario.
25. 14.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la deshidrocianación de 1,2,4-tricianobutano se efectúa en fase líquida en presencia de un compuesto de litio como catalizador.
30. 15.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el catalizador básico es trialquil o ciclo-

*B*

408606



alquil-fosfina.

16.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el 2-metilenoglutaronitrilo se prepara por dimerización de acrilonitrilo.

5. 17.- Procedimiento para preparar 1,4-dicianobuteno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 32 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

22 JUL. 1973

Madrid,

HALCON INTERNATIONAL, INC.

J. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ  
p. p. Firmado: L. Gaita Fernández

49