

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL. Hecho el Registro de acuerdo con los datos que se refieren en el presente documento y según el contenido de la Memoria adjunta.



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

NUMERO	488.937
FECHA DE PRESENTACION	26-2-1980

10 A1

30 PRIORIDADES:	21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
	79-01626	1-3-1979	Holanda

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C 121/24	

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SUCCINONITRILLO"

71 SOLICITANTE (ES)
STAMICARBON B.V. (3067 ES)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
P.O. Box 10, Geleen, Holanda

72 INVENTOR (ES)
Geertrudes Herman SUVERKROPP y Johannes Gerardus Maria NIEUWKAMP

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-74.088)

jga

1 El invento se refiere a un procedimiento para obtener succinonitrilo por reacción de acrilonitrilo con ácido cianhídrico en presencia de un catalizador alcalino. El succinonitrilo es una materia prima conocida que se utiliza para obtener pirrolidona, que puede transformarse, por ejemplo, en nylon 4.

La memoria de la patente de EE.UU 2.434.606 describe un procedimiento conocido para obtener succinonitrilo. Según esta memoria de patente, el catalizador alcalino puede ser un metal alcalino así como hidróxidos de metal alcalino-terreo, cianuros de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, otras sales de metal alcalino y también bases orgánicas.

Según la solicitud de patente alemana publicada DAS 1.007.313 el uso de estos catalizadores conocidos implica diversas desventajas, tales como, por ejemplo, la pureza insuficiente del producto obtenido y la dificultad de mejorar la mezcla de la reacción a escala técnica, y por consiguiente se proponen otros catalizadores, a saber, fosfatos terciarios de metales alcalinos o pirofosfatos de metal alcalino.

Estos catalizadores de fosfatos, sin embargo, tienen como inconveniente que hay que separarlos al terminar la reacción mediante una operación más bien costosa, a saber, filtración, después de la cual tienen que ser primeramente activados de forma complicada antes de que estén en condiciones de reutilización.

Según la memoria de la patente de EE.UU. 2.698.337, los catalizadores alcalinos, tales como, por ejemplo, alcoholoaminas secundarias y terciarias, hidróxi-

1 dos de amonio cuaternario, hidróxido sódico o potásico, y cianuro sódico o potásico pueden utilizarse con éxito si la reacción entre el ácido cianhídrico y el acrilonitrilo se efectúa con la ayuda de dimetilformamida o de dimetil-acetamida, amidas que forman un complejo molecular con el ácido cianhídrico. Sin embargo, el empleo de estas amidas implica costes adicionales e influye negativamente en la pureza del producto final.

En la solicitud de patente alemana publicada DOS 2.719.987 se describe un método en el que la reacción del ácido cianhídrico con el acrilonitrilo y, por ejemplo, trietilamina como catalizador se efectúa a temperatura elevada, particularmente entre 90 y 100°C. Teniendo en cuenta la volatilidad de los reaccionantes, a tales temperaturas es preciso aplicar una presión elevada o presión atmosférica con enfriamiento de reflujo. Sin embargo, la aplicación de presión elevada exige adoptar medidas costosas de seguridad debido a la toxicidad de los reaccionantes, mientras que si se utiliza presión atmosférica y enfriamiento de reflujo, a temperaturas comprendidas entre 90 y 100°C una gran cantidad de ácido cianhídrico se evapora y queda sometido a reflujo, lo que favorece sustancialmente una polimerización de este compuesto.

Según este invento se puede preparar el succinonitrilo sin las desventajas de los procedimientos conocidos anteriormente mencionados.

El proceso según el invento para obtener succinonitrilo por reacción del acrilonitrilo con ácido cianhídrico en presencia de un catalizador alcalino se caracteriza porque se emplea trietilamina como catalizador en una cantidad de por lo menos el 2 por ciento en peso, calculada

1 con respecto a la mezcla global de la reacción, y porque la
reacción se efectúa con un exceso de acrilonitrilo a una
temperatura inferior a 90°C .

5 En el procedimiento del invento se puede va-
riar la cantidad de trietilamina por encima de dicha canti-
dad de 2 por ciento en peso. Si se desea, se puede utilizar
una cantidad mayor como por ejemplo, el 20 por ciento en pe-
so de la mezcla global de reacción, pero esto no aporta nin-
guna ventaja apreciable. A efectos prácticos es muy adecua-
10 da una cantidad de trietilamina del 4 al 15 por ciento, cal-
culada con respecto a la mezcla global de la reacción. Se
puede variar también el exceso de acrilonitrilo. Se puede
utilizar, por ejemplo, una cantidad que exceda de 3 moles
de acrilonitrilo por mol de ácido cianhídrico, pero esto no
15 es necesario para obtener un buen resultado. Se aplican pre-
feriblemente 1,05 a 2,5 moles de acrilonitrilo por mol de
ácido cianhídrico.

El procedimiento del invento se puede efec-
tuar a varias temperaturas por debajo de 90°C . Sin embargo
20 no se debe elegir una temperatura demasiado baja porque en
tal caso la velocidad de reacción se hace demasiado baja.
Se emplea preferiblemente una temperatura comprendida entre
60 y 80°C .

Se puede separar la mezcla de reacción obte-
25 nida, al terminar ésta, por ejemplo, por destilación frac-
cionada a presión reducida. Se puede volver a usar el acri-
lonitrilo y la trietilamina así separados. Cuando se usa
más trietilamina de la que se disuelve en la mezcla de la
reacción es posible, al terminar ésta, dividir la mezcla
30 de reacción en dos capas líquidas para separar y retirar la

1 capa de trietilamina así formada, y someter la capa líquida
restante a destilación fraccionada a presión reducida. El
empleo de tal cantidad de trietilamina es ventajoso debido
a que en la fase de succinonitrilo está presente una canti-
5 dad constante de trietilamina, de tal manera que se obtiene
una velocidad de reacción constante a pesar de las fluctua-
ciones de la cantidad de trietilamina añadida en la opera-
ción a escala práctica.

Por supuesto que la capa de trietilamina se-
10 parada y retirada puede, usarse de nuevo, y devolverse di-
rectamente al reactor en caso de operación continua.

El procedimiento del invento se ilustrará
con los ejemplos siguientes:

EJEMPLO I

15 Se mezclaron 80,0 g de succinonitrilo con
63,6 g de acrilonitrilo (de calidad comercial normal) y 8,5
g de trietilamina en un recipiente de reacción de pared do-
ble provisto de placas deflectoras, enfriador de reflujo,
termómetro, agitador y abertura de alimentación. Se llevó
20 el refrigerante del enfriador de reflujo subsiguientemente
a -10°C , se puso en marcha el agitador y se calentó la mez-
cla del recipiente de reacción a 70°C por medio de agua ca-
liente bombeada a través de la pared doble del recipiente
de reacción.

25 Desde un recipiente de alimentación enfria-
do, montado en la abertura de alimentación del recipiente
de reacción, se añadieron seguidamente de manera uniforme
27,0 g de ácido cianhídrico líquido, en unos 30 minutos, al
contenido bien agitado del recipiente de reacción. Durante
30 la adición del ácido cianhídrico se desarrolló mucho calor

1 de reacción. Se mantuvo la temperatura de la mezcla de reacción a aproximadamente 70°C bombeando agua a través de la pared doble del recipiente de reacción. El color de la mezcla de reacción se fué haciendo gradualmente pardo oscuro.

5 Mientras se introducía el ácido cianhídrico se observó un reflujo muy ligero en el enfriador de reflujo, que se interrumpió casi inmediatamente después de añadir el ácido cianhídrico.

Después de añadir el ácido cianhídrico se
10 analizó una muestra de la mezcla de la reacción por cromatografía de gases, resultando que la mezcla de la reacción contenía 88,9 por ciento en peso de succinonitrilo y 6,21 por ciento en peso de acrilonitrilo. El análisis de otra muestra (por valoración de los iones de cianuro con nitrato de plata)
15 indicó que la mezcla de reacción contenía menos de 0,1 por ciento en peso de ácido cianhídrico.

De estos resultados analíticos se desprende que sustancialmente se había consumido todo el ácido cianhídrico y que se había formado succinonitrilo con un rendimiento del 99,0% con respecto al acrilonitrilo transformado.
20

Se destiló la mezcla de reacción obtenida, a una presión reducida de 1,6 kPa. Después de eliminar por destilación los compuestos volátiles acrilonitrilo y trietilamina, se recogió el succinonitrilo como fracción que
25 hervía a 139-140°C. Esta fracción incolora cristalizó en el matraz receptor y consistía, según el análisis por cromatografía de gases, en succinonitrilo puro. En el matraz de destilación quedó sólo un residuo negro de aproximadamente
30 2 g que consistía en succinonitrilo de aproximadamente 80

1 por ciento en peso.

EJEMPLO II

Se efectuó un ensayo, en la misma forma y en el mismo aparato descritos en el Ejemplo I, en el que se in-
5 trodujeron en el recipiente de reacción 80,0 g de succinonitrilo, 74,2 g de acrilonitrilo y 5,45 g de trietilamina. Seguidamente se añadieron 27,0 g de ácido cianhídrico líquido en aproximadamente 30 minutos, a la mezcla obtenida que se mantuvo a 70°C aproximadamente mediante enfriamiento. Des-
10 pués de la adición del ácido cianhídrico se observó un reflujo de ácido cianhídrico rápidamente decreciente en el enfriador del reflujo durante un minuto.

Del análisis por cromatografía de gases de la mezcla de la reacción resultó que ésta contenía 85,2 por
15 ciento en peso de succinonitrilo y 11,7 por ciento en peso de acrilonitrilo. El contenido de ácido cianhídrico de la mezcla de la reacción era inferior a 0,1 por ciento en peso. De este análisis se desprende que se ha formado succinonitrilo con un rendimiento del 98,8% con respecto al acrilonitrilo
20 transformado. Al destilar la mezcla de la reacción de color oscuro a una presión reducida de 1,6 KPa, se obtuvo succinonitrilo incoloro puro, según la cromatografía de gases. Después de esta destilación quedó sólo un residuo de 2 g en el matraz de destilación.

25 EJEMPLO III

Se realizó un ensayo, de la misma forma que en el Ejemplo I, en el que se introdujeron en el recipiente de reacción 80,0 g de succinonitrilo, 53,3 g de acrilonitrilo y 18,5 g de trietilamina. Seguidamente se añadieron 27,0
30 g de ácido cianhídrico líquido, en aproximadamente 30 minu-

1 tos a la mezcla del recipiente de reacción, que se mantuvo
a aproximadamente 70°C mediante enfriamiento. Después de
añadir aproximadamente la mitad del ácido cianhídrico, comen
zó a producirse la separación en dos fases líquidas. Después
5 de añadir el ácido cianhídrico, el reflujo muy ligero de
ácido cianhídrico en el enfriador de reflujo se interrumpió
de forma prácticamente inmediata. Con el análisis por cromatografía gaseosa se comprobó que la mezcla de la reacción contenía 86,4 por ciento en peso de succinonitrilo y 3,3
10 por ciento en peso de acrilonitrilo. Al retirar la muestra se agitó muy bien la mezcla de la reacción, de manera que la muestra contenía cantidades representativas de ambas fa
ses líquidas.

Del análisis se desprende que se ha formado
15 succinonitrilo con un rendimiento del 98,6% con respecto al
acrilonitrilo transformado. Un análisis del ácido cianhídri
co mostró que la mezcla de reacción contenía menos de 0,1
por ciento en peso de ácido cianhídrico.

Al destilar la mezcla de reacción a una pre
20 sión reducida de 1,6 KPa, se obtuvo succinonitrilo incoloro
puro según la cromatografía de gases.

Después de la destilación quedó un residuo
de aproximadamente 3g en el matraz de destilación.

EJEMPLO IV

25 Se introdujeron en un reactor de vidrio con
un volumen efectivo de 1750 mililitros provisto de un agi
tador, un enfriador de reflujo y una línea de circulación
con bomba y enfriador para eliminar el calor de reacción,
720 g de ácido cianhídrico líquido, 1695 g de acrilonitrilo
30 y 122 g de trietilamina por hora. Se mantuvo la temperatura

1 de la mezcla de reacción a 70°C controlando la temperatura
del enfriador. El producto de la reacción que se descargaba
contínuamente del reactor contenía menos del 0,1 por ciento
en peso de ácido cianhídrico. El producto de la reacción des
5 cargado en 3,5 horas contenía 83,6 por ciento en peso de
succinonitrilo, 10,9 por ciento en peso de acrilonitrilo y
4,7 por ciento en peso de trietilamina. En consecuencia el
rendimiento fue del 83,6% con respecto al ácido cianhídrico
y del 99,1% con respecto al acrilonitrilo consumido. Por des
10 tilación fraccionada del producto de la reacción se obtuvo
succinonitrilo completamente puro, según el análisis por cro
matografía de gases. En esta destilación se recuperó el 96%
del succinonitrilo destilado.

15

20

25

30

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para la preparación de succinonitrilo por reacción de acrilonitrilo con ácido cianhídrico en presencia de un catalizador alcalino, caracterizado por emplear como catalizador trietilamina en una cantidad de por lo menos el 2 por ciento en peso, calculada con respecto a la mezcla de reacción global, y porque la reacción se efectúa con un exceso de acrilonitrilo a una temperatura inferior a 90°C.

2ª.- Proceso según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utiliza 4-15 por ciento en peso de trietilamina, calculado respecto a la mezcla de reacción global.

3ª.- Proceso según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque se utiliza 1,05-2,5 moles de acrilonitrilo por mol de ácido cianhídrico.

4ª.- Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre 60 y 80°C.

5ª.- Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque se utiliza más trietilamina de la que se disuelve en la mezcla de reac

1 ción, dicha mezcla de reacción obtenida se divide en dos
capas líquidas, la capa de trietilamina formada se vuelve
a usar y la capa de succinonitrilo formada se somete a des-
tilación fraccionada.

5 6a.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE
SUCCINONITRILLO".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede, y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 07. MAR 1980

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder

15

20

25

30