

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 516 817**

51 Int. Cl.:

C07C 253/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2011 E 11721751 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.07.2014 EP 2571848**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de compuestos que comprenden funciones nitrilo**

30 Prioridad:

21.05.2010 FR 1053967

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

31.10.2014

73 Titular/es:

**RHODIA OPERATIONS (100.0%)
40, rue de la Haie Coq
93306 Aubervilliers, FR**

72 Inventor/es:

**JACQUOT, ROLAND y
MARION, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 516 817 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de compuestos que comprenden funciones nitrilo

5 La presente invención se refiere a la fabricación de compuestos que comprenden funciones nitrilo y de compuestos imida cíclicos.

Se refiere más particularmente a la fabricación de compuestos que comprenden funciones nitrilo a partir de compuestos que comprenden funciones carboxílicas, ventajosamente de origen natural y renovable, y a partir de una
10 mezcla N de dinitrilos que comprende metil-2-glutaronitrilo (MGN), etil-2-succinonitrilo (ESN) y eventualmente adiponitrilo (AdN).

Los compuestos que comprenden funciones nitrilo son productos importantes para la fabricación de compuestos de amina. Los compuestos de dinitrilo conducen a aminas que son por ejemplo monómeros que originan polímeros
15 tales como la poliamida, por ejemplo. Los compuestos de mononitrilo conducen a aminas o a amidas que se usan por ejemplo para la fabricación de tensioactivos catiónicos.

Se han propuesto numerosos procedimientos de síntesis de nitrilos, concretamente procedimientos de síntesis a partir de amoníaco y de ácidos carboxílicos. Estos procedimientos usan principalmente como material de partida
20 compuestos hidrocarbonados procedentes del refinado del petróleo, y amoníaco, que se obtiene a partir de hidrógeno mediante procedimientos de reformado con vapor que consumen mucha energía.

Teniendo en cuenta el agotamiento de los recursos petroleros, se han emprendido numerosos trabajos de investigación para desarrollar procedimientos de síntesis de estos compuestos, importantes para la fabricación de
25 materiales usados en numerosas aplicaciones, a partir de materiales de partida o recursos denominados renovables, o a partir de materiales de partida reciclados, que habitualmente se destruyen o se valorizan en forma de energía. Generalmente estos recursos renovables se producen a partir de material vegetal cultivado o no tal como árboles, plantas tales como la caña de azúcar, el maíz, la tapioca, el trigo, la colza, el girasol, la palma, el ricino o similares, o a partir de material animal tal como las grasas (sebo, etc.).

30 Este material vegetal o animal se transforma mediante procedimientos que comprenden generalmente varias etapas mecánicas, químicas y biológicas.

Por otro lado, en cuanto a los materiales de partida reciclados, la fabricación del adiponitrilo, un importante producto intermedio químico usado concretamente en la síntesis de la hexametilendiamina y de la caprolactama (monómeros
35 para la fabricación de las poliamidas), obtenido mediante hidrocianación del butadieno, genera un flujo de subproductos de dinitrilo que comprenden principalmente compuestos de dinitrilo ramificados tales como el metil-2-glutaronitrilo, el etil-2-succinonitrilo. Esta mezcla de compuestos de dinitrilo ramificados se obtiene mediante destilación para separarla del adiponitrilo. Dado que generalmente la separación no es completa, la mezcla de
40 compuestos de dinitrilo ramificados también puede comprender una baja proporción de adiponitrilo.

Se han propuesto varias soluciones para valorizar estos subproductos o mezclas. Una de éstas consiste en hidrogenar los compuestos de dinitrilo para dar aminas primarias, concretamente para producir metil-2-pentametilendiamina (MPMD), usada como monómero para la fabricación de poliamidas particulares o como
45 producto intermedio para la producción de vitamina B3 (nicotinamida).

Este procedimiento requiere etapas de purificación del metil-2-glutaronitrilo y de la metil-2-pentametilendiamina.

En la industria, estos subproductos también se valorizan en forma de vapor o de energía mediante combustión. No obstante, esta combustión puede requerir un tratamiento de los gases para eliminar los óxidos de nitrógeno
50 producidos y produce dióxido de carbono que se expulsa a la atmósfera.

El documento LAECKMANN D *et al*: "Synthesis and Biological Evaluation of Aroylguanidines related to Amiloride as Inhibitors of the Human Platelet Na⁺/H⁺ Exchanger" describe un procedimiento de síntesis de 3-metil-glutarimida a partir de 2-metil-glutaronitrilo (MGN) mediante calentamiento de una disolución en ácido acético en presencia de
55 ácido sulfúrico y de agua.

El documento R. SELDNER "Glutarimide" describe un procedimiento de síntesis de un compuesto de glutarimida y de acetonitrilo mediante calentamiento de una disolución de glutaronitrilo en ácido acético.
60

El documento EMUN H. MILLER "Succinimid" describe un procedimiento de síntesis de un compuesto de succinimida y de acetonitrilo mediante calentamiento de una disolución de succinonitrilo en ácido acético.

El documento US 2.444.828 describe un procedimiento de síntesis de oleonitrilo mediante calentamiento de un
65 compuesto de ácido oleico y de urea.

Por tanto, sigue existiendo una necesidad y demanda importante de encontrar nuevas vías de valorización y transformación de los compuestos de dinitrilo ramificados tales como el metil-2-glutaronitrilo, el etil-2-succinonitrilo o mezclas para dar compuestos químicos valorizables y económicamente interesantes.

5 Para ello, la invención propone un procedimiento de preparación de al menos un nitrilo de fórmula general I



10 y de al menos las imidas cíclicas 3-metil-glutarimida y 3-etil-succinimida, mediante reacción entre al menos un ácido carboxílico de fórmula general II



15 y una mezcla N de dinitrilos que comprende metil-2-glutaronitrilo (MGN), etil-2-succinonitrilo (ESN) y eventualmente adiponitrilo (AdN),

en las que:

20 x, y son iguales a 0 ó 1 siendo (x+y) igual a 1 ó 2,

v, w son iguales a 0 ó 1 siendo (v+w) igual a 1 ó 2,

25 R₁ representa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, que puede comprender heteroátomos, que comprende:

- de 4 a 34 átomos de carbono cuando (x+y) es igual a 2,

- de 2 a 22 átomos de carbono cuando (x+y) es igual a 1.

30 Ventajosamente, la mezcla N de dinitrilos es una mezcla procedente del procedimiento de fabricación del adiponitrilo mediante doble hidrocianación del butadieno. Corresponde preferiblemente a la fracción de destilación que permite separar los dinitrilos ramificados (metil-2-glutaronitrilo, etil-2-succinonitrilo) del adiponitrilo.

Esta mezcla de dinitrilos tiene generalmente la siguiente composición ponderal:

35 metil-2-glutaronitrilo: comprendido entre el 70% y el 95%, preferiblemente entre el 80 y el 85%,

etil-2-succinonitrilo: comprendido entre el 5% y el 30%, preferiblemente entre el 8 y el 12%,

40 adiponitrilo: comprendido entre el 0% y el 10%, preferiblemente entre el 1 y el 5%,

correspondiendo el resto hasta el 100% a diferentes impurezas.

45 El procedimiento de la invención pone en práctica un ácido carboxílico de fórmula general II tal como se describió anteriormente.

El radical R₁ puede ser un radical alifático, un grupo que comprende un radical aromático o cicloalifático, puede estar funcionalizado por ejemplo mediante una función hidroxilo, una función éster, etc.

50 El compuesto de fórmula II puede elegirse por ejemplo del ácido tricloroacético, el ácido trifluoroacético, el ácido caproico, el ácido caprílico, el ácido pelargónico, el ácido cáprico, el ácido láurico, el ácido mirístico, el ácido palmítico, el ácido esteárico, el ácido araquídico, el ácido adípico, el ácido heptanodioico, el ácido octanodioico, el ácido azelaico, el ácido sebácico, o undecanodioico, el ácido dodecanodioico, el ácido brasílico, el ácido tetradecanodioico, el ácido hexadecanodioico, el ácido octadecanodioico, el ácido eicosanodioico, el ácido docosanodioico, el ácido octadecenoico, el ácido oleico, el ácido ricinoleico, el ácido erúcico, el ácido linoleico, el ácido linolénico y los dímeros de ácidos grasos que contienen 36 átomos de carbono, el ácido tereftálico, el ácido isoftálico.

60 En el contexto del procedimiento de la invención, puede ponerse en práctica una mezcla de ácidos carboxílicos de fórmula general II. A modo de ejemplo de mezcla de ácidos, pueden mencionarse los cocoácidos que proceden del aceite de palma o del aceite de coco.

Ventajosamente el ácido carboxílico de fórmula general II procede de un material renovable de origen vegetal o animal.

65 Un material o recurso renovable es un recurso natural, animal o vegetal, cuya reserva puede reconstituirse a lo largo

de un periodo corto a la escala humana. En particular, hace falta que esta reserva pueda renovarse tan rápido como se consume.

5 A diferencia de los materiales procedentes de materiales fósiles, los materiales de partida renovables contienen una proporción importante de ^{14}C . Preferiblemente, los nitrilos de la invención están constituidos por carbono orgánico procedente de materiales de partida renovables. Por tanto, esta característica preferida puede certificarse mediante determinación del contenido en ^{14}C según uno de los métodos descritos en la norma ASTM D6866, concretamente según el método mediante espectrometría de masas o el método mediante espectrometría por centelleo de líquidos que se describen en esta norma.

10 Estos recursos renovables se producen generalmente a partir de material vegetal cultivado o no tal como árboles, plantas tales como la caña de azúcar, el maíz, la tapioca, el trigo, la colza, el girasol, la palma, el ricino o similares, o a partir de material animal tal como las grasas (sebo, etc.).

15 Por ejemplo, el ácido carboxílico de fórmula general II puede proceder de recursos renovables tales como los aceites vegetales o los polisacáridos naturales tales como el almidón o la celulosa, pudiendo extraerse el almidón, por ejemplo, del maíz o de la patata. En particular, puede proceder de diversos procedimientos de transformación, concretamente de procedimientos químicos clásicos, pero también de procedimientos de transformación por vía enzimática o incluso mediante fermentación.

20 Cuando el compuesto de fórmula II es un monoácido graso, este último puede obtenerse por ejemplo a partir de aceite vegetal o animal mediante transformación química (hidrólisis de los aceites).

25 Cuando el compuesto de fórmula II es un diácido, este último puede obtenerse mediante fermentación a partir de un monoácido graso obtenido según el método anterior. Por ejemplo, es posible usar la levadura *Candida tropicalis* modificada con el fin de realizar la conversión de un monoácido para dar diácido. Concretamente, podrá hacerse referencia a los documentos WO 91/06660 y US 4474882. El diácido también puede obtenerse a partir de aceite vegetal o animal mediante transformación química.

30 Cuando el material de partida es un polisacárido, el compuesto de fórmula II se obtiene generalmente mediante fermentación.

35 Ventajosamente, el compuesto de fórmula II se elige del ácido caproico, el ácido caprílico, el ácido pelargónico, el ácido cáprico, el ácido láurico, el ácido mirístico, el ácido palmítico, el ácido esteárico, el ácido araquídico, el ácido adípico, el ácido heptanodioico, el ácido octanodioico, el ácido azelaico, el ácido sebácico, o undecanodioico, el ácido dodecanodioico, el ácido brasílico, el ácido tetradecanodioico, el ácido hexadecanodioico, el ácido octadecanodioico, el ácido eicosanodioico, el ácido docosanodioico, el ácido octadecenoico, el ácido oleico, el ácido ricinoleico, el ácido erúxico, el ácido linoleico, el ácido linolénico y los dímeros de ácidos grasos que contienen 36 átomos de carbono, el ácido tereftálico.

40 El ácido azelaico puede obtenerse a partir del ácido oleico, mediante ozonólisis.

El ácido heptanodioico y el ácido sebácico pueden obtenerse a partir de aceite de ricino.

45 El ácido dodecanodioico puede obtenerse mediante biofermentación del ácido dodecanoico, también denominado ácido láurico, pudiendo producirse el ácido láurico a partir de aceite de coco o de aceite de semilla de palma.

50 El ácido brasílico puede obtenerse a partir del ácido erúxico (concretamente mediante ozonólisis), precisándose que el ácido erúxico se encuentra en forma de éster en la colza.

El ácido tetradecanodioico puede obtenerse mediante biofermentación del ácido mirístico, pudiendo producirse el ácido mirístico a partir de aceite de coco o de aceite de semilla de palma.

55 El ácido hexadecanodioico puede obtenerse mediante biofermentación del ácido palmítico, encontrándose este último principalmente en el aceite de palma.

El ácido octadecanodioico puede obtenerse mediante biofermentación del ácido esteárico, precisándose que el ácido esteárico puede estar presente en todos los aceites vegetales, pero sobre todo en las grasas animales.

60 El ácido eicosanodioico puede obtenerse mediante biofermentación del ácido araquídico que se encuentra principalmente en el aceite de colza.

El ácido docosanodioico puede obtenerse mediante metátesis del ácido undecilénico que se extrae del aceite de ricino.

65 El diácido lineal alifático que tiene 36 átomos de carbono es un dímero de ácido graso procedente por ejemplo de

subproductos de plantas resinosas transformadas mediante procedimientos de Kraft. También puede obtenerse mediante oligomerización o polimerización de ácidos grasos monobásicos insaturados de cadena larga hidrocarbonada (tales como el ácido linoleico y el ácido oleico), tal como se describe concretamente en el documento EP 0471566.

5 El procedimiento de la invención se pone ventajosamente en práctica a una temperatura comprendida entre 150 y 350°C. La presión puesta en práctica está generalmente comprendida entre la presión atmosférica y algunos bares.

10 Pueden ponerse en práctica catalizadores en el contexto del procedimiento de la invención. A modo de ejemplo de catalizadores, puede mencionarse el ácido fosfórico, los fosfatos, los borofosfatos, el ácido sulfúrico, el ácido sulfónico, los ácidos bencenosulfónicos, los ácidos toluenosulfónicos tales como el ácido para-toluenosulfónico, los ácidos naftalenosulfónicos, la sílice, la alúmina, la arcilla, la sílice/alúmina.

15 De manera ventajosa, se pone en práctica una cantidad de mezcla N de tal manera que se introduce al menos una molécula de metil-2-glutaronitrilo (MGN) o de etil-2-succinonitrilo (ESN) en el medio de reacción, por función ácida del ácido carboxílico de fórmula general II que debe transformarse en función nitrilo.

20 Cuando se pone en práctica un diácido como ácido de fórmula general II, puede obtenerse el dinitrilo correspondiente o el nitrilo ácido correspondiente (por ejemplo poniendo en práctica un defecto de función nitrilo).

Durante la reacción entre el compuesto de fórmula (II) y la mezcla N de dinitrilos según la invención, se forman imidas, concretamente la 3-metil-glutarimida procedente del MGN y la 3-etilsuccinimida procedente del ESN.

25 Ventajosamente, el procedimiento de la invención también comprende una etapa de recuperación de al menos el nitrilo de fórmula (I) por un lado, y de al menos la imida cíclica por otro lado, a partir del medio de reacción.

Esta recuperación puede realizarse mediante separación de los compuestos del medio de reacción, según cualquier método conocido tal como la destilación.

30 Según un primer modo de realización ventajoso, los compuestos pueden obtenerse mediante destilación reactiva. En efecto, cuando el nitrilo de fórmula (I) que se desea obtener tiene una temperatura de ebullición inferior a la temperatura de reacción (lo que es en particular el caso para los nitrilos que tienen un pequeño número de carbonos), puede destilarse este nitrilo a medida que se forma, lo que desplaza el equilibrio de la reacción a favor de la formación de este nitrilo; por tanto esto es particularmente ventajoso. Este método de destilación reactiva puede usarse, por ejemplo, cuando el nitrilo de fórmula (I) es el octanitrilo o el nonanitrilo.

40 Según un segundo modo de realización ventajoso, los compuestos pueden separarse mediante extracción con agua caliente. En efecto, las imidas son generalmente solubles en agua, al contrario concretamente que los nitrilos grasos, lo que permite una buena separación mediante una vía fácil de poner en práctica. Debe favorecerse esta vía concretamente cuando los nitrilos y las imidas que van a separarse tienen temperaturas de ebullición que son próximas y que por ello son difíciles de separar mediante destilación clásica, por ejemplo. Este método de extracción con agua caliente puede usarse por ejemplo cuando el nitrilo de fórmula (I) es el lauronitrilo, el oleonitrilo o cuando se pone en práctica una mezcla de ácidos de fórmula (II). La temperatura del agua durante esta extracción es generalmente superior o igual a 50°C.

45 Según un modo de realización particular de la invención, se hidrogena el nitrilo de fórmula (I) así recuperado para formar la amina correspondiente, según un método conocido por el experto en la técnica. Así se obtiene una amina cuyos carbonos proceden todos de fuentes biológicas (ya que proceden de un ácido carboxílico de fuente biológica, es decir un ácido carboxílico procedente de un material de partida renovable), y cuyos átomos de nitrógeno están reciclados (ya que proceden de subproductos habitualmente quemados lo que genera dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno, gases de efecto invernadero que deben tratarse para cumplir con la legislación en vigor). Tales aminas pueden usarse como materiales de partida para la fabricación de poliamidas, que procederán por tanto parcial o completamente de fuentes biológicas en función de los ácidos usados para la polimerización. Estas aminas también pueden usarse para preparar tensioactivos.

50 Según otro modo de realización particular de la invención, puede hacerse reaccionar la imida cíclica recuperada según el procedimiento de la invención con un alcohol para formar el diéster correspondiente. Un procedimiento de este tipo se conoce y se describe concretamente en los documentos WO 2008/009792 y WO 2009/056477. Los diésteres pueden usarse como disolventes.

60 Otros detalles o ventajas de la invención aparecerán más claramente a la vista de los ejemplos facilitados a continuación.

65 Ejemplos

EJEMPLOS 1 A 4: PREPARACIÓN DE DINITRILOS

Ejemplo 1: Nitrilación del ácido sebácico

5 En un reactor de 2 litros con agitación mediante un agitador mecánico y equipado con un refrigerante de reflujo, se introducen con agitación 930 g (8,6 moles) de una mezcla de dinitrilos (el 85% de MGN, el 12% de ESN, el 3% de AdN en peso) obtenidos como subproductos de la síntesis del adiponitrilo, después se añaden 8,5 g de ácido ortofosfórico al 85%. Todavía con agitación, se introducen 809 g (4 moles) de ácido sebácico procedente de fuente biológica. A continuación se calienta progresivamente el medio de reacción a reflujo, es decir, a aproximadamente 285°C. Se mantienen estas condiciones durante 4 horas, después se enfría la mezcla de reacción a temperatura ambiente. A continuación, se destila sucesivamente la mezcla de 3-metilglutarimida, 3-etilsuccinimida y 2-metilglutaronitrilo poniéndola a más de aproximadamente 140°C bajo 8 mm Hg y se termina mediante la destilación del sebaconitrilo a 185°C bajo 12 mm Hg.

15 Los rendimientos respectivos en la mezcla de imidas y de sebaconitrilo son del 95% y del 92%. En una segunda etapa, se tratan las imidas mediante un alcohol y concretamente metanol para obtener una mezcla de diésteres metílicos (2-metil-glutarato de metilo y 2-etilsuccinato de metilo). Se hidrogena el sebaconitrilo para dar la diamina correspondiente según el modo operatorio descrito en el ejemplo 2.

Ejemplo 2: Hidrogenación del sebaconitrilo

20 En un autoclave de 750 ml equipado con una turbina auto-aspirante, se introducen 50 g de 1,12-decanodiamina y 50 g de agua. Se añaden 10 g de níquel de Raney dopado con el 2% en peso de Cr y basicado con sosa. Se purga el reactor con nitrógeno, después con hidrógeno 2 veces con 10 bares de presión. Se calienta a presión de 20 bares de hidrógeno a 90°C. Entonces se introduce con una bomba el sebaconitrilo del ejemplo 1, se inyectan en 4 horas 400 g de dinitrilo. La reacción es exotérmica. Se mantiene la temperatura constante mediante refrigeración. Tras finalizarse la inyección, se deja reposar durante 15 min a 90°C bajo 20 bares de hidrógeno. Se lleva a temperatura ambiente y se purga el reactor con nitrógeno. Se filtra el catalizador y se recicla parcialmente. Se admite una desactivación de catalizador de 1 g de níquel para 1 kg de dinitrilo hidrogenado. A continuación se purifica la diamina mediante destilación a presión reducida. Se recupera la diamina a 140°C bajo 10 mm Hg, se solidifica a 62°C. El rendimiento es del 95%. Para tener un rendimiento máximo de la reacción, debe alimentarse el nitrilo con un caudal suficiente sin acumular el nitrilo en el medio de reacción.

Ejemplo 3: Nitrilación del ácido tereftálico

35 Se introducen en un reactor de 2000 ml, 650 g (6,0 mol) de una mezcla de dinitrilos (el 85% de MGN, el 12% de ESN, el 3% de AdN en peso) obtenidos como subproductos de la síntesis del adiponitrilo. En este medio heterogéneo, se añaden 167 g de ácido tereftálico (1,0 mol) y a continuación se añaden 5 g de ácido ortofosfórico al 85%. Se calienta el medio de reacción a reflujo de los dinitrilos y se mantienen estas condiciones durante 5 h. Mediante análisis por CG se obtienen rendimientos respectivos de mezcla de las imidas y de 1,4-dicianobenceno del 96 y el 95%.

Ejemplo 4: Nitrilación del ácido adípico

45 Se introducen en un reactor de 500 ml, 146,3 g de ácido adípico (1 mol) y 221 g (2,05 moles) de una mezcla de dinitrilos (el 85% de MGN, el 12% de ESN, el 3% de AdN en peso) obtenidos como subproductos de la síntesis del adiponitrilo. Se añaden a la suspensión amarillenta 2,0 g de ácido ortofosfórico al 85% y se calienta el medio agitando a reflujo. Se mantienen estas condiciones durante 3 horas. Mediante análisis por CG, se obtienen los siguientes resultados:

50 el 94% de conversión de la mezcla de dinitrilos,
el 95% de rendimiento en mezcla de imidas,
el 75% de rendimiento en adiponitrilo.

EJEMPLOS 5 A 11: PREPARACIÓN DE MONONITRILOSEjemplo 5: Nitrilación del ácido pelargónico

60 En un reactor de 2 litros equipado con una agitación mecánica y con un refrigerante de reflujo, se introducen 930 g (8,6 moles) de una mezcla de dinitrilos (el 85% de MGN, el 12% de ESN, el 3% de AdN en peso) obtenidos como subproductos de la síntesis del adiponitrilo. Se añaden 8,0 g de ácido ortofosfórico al 85%. Se agita y se introducen 1265 g (8,0 moles) de ácido pelargónico procedente de fuente biológica. Se calienta progresivamente el medio de reacción a reflujo del ácido pelargónico, es decir, a aproximadamente 269°C. Entonces se destila progresivamente el nonanonitrilo que tiene un punto de ebullición inferior (224°C) y de este modo se desplaza el equilibrio de la reacción. Tras 6 horas de calentamiento, se recupera el nitrilo con un rendimiento del 95% con respecto al ácido

pelargónico que participa. A continuación se destila el MGN puesto en exceso y las imidas que pueden participar en la reacción de esterificación con el metanol.

Ejemplo 6: Hidrogenación del nonanonitrilo

5 En un autoclave de 750 ml equipado con una turbina auto-aspirante, se introducen 50 g de nonilamina y 50 g de agua. Se añaden 5 g de níquel de Raney dopado con el 2% en peso de Cr y basificado. Se purga el reactor 2 veces con 10 bares de nitrógeno, después 2 veces con 10 bares de hidrógeno. Se coloca el autoclave bajo 20 bares de hidrógeno, se agita y se calienta a 90°C. Entonces se inyecta, con ayuda de una bomba, el nonanonitrilo procedente del ejemplo 5 manteniendo la presión de hidrógeno constante en el reactor. Se inyectan en 4 h 350 g de nonanonitrilo. Tras finalizarse la inyección, se mantiene durante 30 min el medio de reacción en las mismas condiciones. A continuación se lleva la temperatura a 20°C, se purga el reactor con nitrógeno y se filtra el catalizador. Entonces se destila el medio de reacción a presión reducida: de este modo se recupera la nonilamina con un rendimiento del 98% (punto de ebullición de 201°C bajo 760 mm Hg).

Ejemplo 7: Nitrilación del ácido oleico

20 En un reactor de 2000 ml equipado con una agitación y con un refrigerante de reflujo, se introducen 250 g (2,30 mol) de una mezcla de dinitrilos (el 85% de MGN, el 12% de ESN, el 3% de AdN en peso) obtenidos como subproductos de la síntesis del adiponitrilo, a continuación se añaden con agitación 564 g (2 mol) de ácido oleico procedente de fuente biológica. Entonces se vierten 5,0 g de catalizador (ácido ortofosfórico) al 85%. Se calienta todavía con agitación a reflujo de la mezcla de los dinitrilos a 270-275°C. Se mantienen estas condiciones durante 4 h. Mediante análisis por CG, se obtiene una conversión del ácido oleico del 98% y un rendimiento en la suma de las imidas del 97%. El rendimiento en oleonitrilo es del 94%. Entonces se lava el medio de reacción a 65°C 3 veces con 250 g de agua para eliminar del medio las imidas formadas. Mediante esta técnica, se recupera el oleonitrilo con una pureza del 97%.

Ejemplo 8: Nitrilación del ácido oleico

30 Se trabaja de la misma manera que en el ejemplo 7 pero sin añadir catalizador. En estas condiciones, se mantiene el reflujo durante 6 h y se obtiene una conversión del 97% del ácido oleico y un rendimiento en la suma de las imidas del 97%. El rendimiento en oleonitrilo es del 95%. También puede tratarse el medio de reacción con agua a 65°C como en el ejemplo 7, para separar las imidas y el oleonitrilo.

Ejemplo 9: Nitrilación del azelato de monometilo

40 En un reactor de 250 ml equipado con una agitación mecánica, se introducen 40,5 g de éster monometílico del ácido azelaico procedente de fuente biológica y 21,6 g (0,2 mol) de una mezcla de dinitrilos (el 85% de MGN, el 12% de ESN, el 3% de AdN en peso) obtenidos como subproductos de la síntesis del adiponitrilo. Se añaden a la disolución obtenida, con agitación, 0,2 g de ácido ortofosfórico al 85%. Entonces se calienta a reflujo, es decir, a aproximadamente 270°C. Tras un mantenimiento durante 3 horas en estas condiciones, la conversión en éster monometílico del ácido azelaico es total y el rendimiento en la mezcla de iminas es del 91%. El rendimiento en cianoéster del ácido azelaico es del 85%.

Ejemplo 10: Mononitrilación del ácido sebácico

50 En un reactor de 500 ml equipado con una agitación mecánica y calentado mediante una manta calefactora eléctrica, se introducen 202 g (1,0 mol) de ácido sebácico procedente de fuente biológica y 108 g (1,0 mol) de una mezcla de dinitrilos (el 85% de MGN, el 12% de ESN, el 3% de AdN en peso) obtenidos como subproductos de la síntesis del adiponitrilo. Se agita y se calienta, cuando la mezcla es homogénea, se introducen entonces 0,4 g de ácido ortofosfórico al 85%. Se lleva la temperatura del medio a reflujo, es decir, a una temperatura próxima a 270°C. Se mantienen estas condiciones durante 4 horas. Tras este tiempo, se obtiene un rendimiento del 65% en nitrilo ácido correspondiente y un rendimiento del 90% en la mezcla de imidas correspondiente a la mezcla de dinitrilos.

Ejemplo 11: Nitrilación del ácido láurico

60 En un reactor de 250 ml equipado con una agitación mecánica y calentado mediante una manta calefactora eléctrica, se introducen 80 g (400 mmol) de ácido láurico procedente de fuente biológica y 48 g (440 mmol) de una mezcla de dinitrilos (el 85% de MGN, el 12% de ESN, el 3% de AdN en peso) obtenidos como subproductos de la síntesis del adiponitrilo. Se agita y se calienta para homogeneizar el medio de reacción y se añaden 0,4 g de ácido ortofosfórico al 85%. Entonces se calienta a reflujo a aproximadamente 270°C y se mantienen estas condiciones durante 3 horas. Entonces se lleva la temperatura del medio a aproximadamente 95°C y se añaden 50 g de agua. Se agita durante 15 min a 60°C y se decanta para recuperar las imidas y parcialmente los dinitrilos puestos en exceso en disolución acuosa. Se extrae la fase orgánica que contiene el lauronitrilo otras 2 veces de nuevo con 50 g de agua, todavía a 65°C. Entonces se recupera el lauronitrilo con un rendimiento del 92% y una pureza del 93%.

Ejemplo 12: Nitrilación del ácido octanoico

5 En un reactor de 2000 ml equipado con una agitación y con un dispositivo de destilación en continuo, se introducen 594 g (5,44 mol) de una mezcla de dinitrilos (el 85% de MGN, el 12% de ESN, el 3% de AdN en peso) obtenidos como subproductos de la síntesis del adiponitrilo. Se añaden 751 g (5,15 mol) de ácido octanoico. Con agitación, se introducen 1,3 g de ácido ortofosfórico al 85%. Se calienta el medio de reacción que se vuelve homogéneo a aproximadamente 230 - 240°C. A esta temperatura, el octanitrilo se destila en continuo a partir de su formación. Tras 5 horas de reacción, se obtienen 55 g de octanitrilo, lo que representa un rendimiento del 84%.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de al menos un nitrilo de fórmula general I



y de al menos las imidas cíclicas 3-metil-glutarimida y 3-etil-succinimida,

mediante reacción entre al menos un ácido carboxílico de fórmula general II



y una mezcla N de dinitrilos que comprende metil-2-glutaronitrilo (MGN), etil-2-succinonitrilo (ESN) y eventualmente adiponitrilo (AdN),

15 en las que:

x, y son iguales a 0 ó 1 siendo (x+y) igual a 1 ó 2,

20 v, w son iguales a 0 ó 1 siendo (v+w) igual a 1 ó 2,

R₁ representa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, que puede comprender heteroátomos, que comprende:

25 - de 4 a 34 átomos de carbono cuando (x+y) es igual a 2,

- de 2 a 22 átomos de carbono cuando (x+y) es igual a 1.

30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla N de dinitrilos es una mezcla procedente del procedimiento de fabricación del adiponitrilo mediante doble hidrocianación del butadieno.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la mezcla N de dinitrilos tiene la siguiente composición ponderal:

35 metil-2-glutaronitrilo: comprendido entre el 70% y el 95%, preferiblemente entre el 80 y el 85%,

etil-2-succinonitrilo: comprendido entre el 5% y el 30%, preferiblemente entre el 8 y el 12%,

40 adiponitrilo: comprendido entre el 0% y el 10%, preferiblemente entre el 1 y el 5%,

correspondiendo el resto hasta el 100% a diferentes impurezas.

45 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de fórmula II procede de un material renovable de origen vegetal o animal.

50 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el compuesto de fórmula II se elige del ácido caproico, el ácido caprílico, el ácido pelargónico, el ácido cáprico, el ácido láurico, el ácido mirístico, el ácido palmítico, el ácido esteárico, el ácido araquídico, el ácido adípico, el ácido heptanodioico, el ácido octanodioico, el ácido azelaico, el ácido sebácico, o undecanodioico, el ácido dodecanodioico, el ácido brasílico, el ácido tetradecanodioico, el ácido hexadecanodioico, el ácido octadecanodioico, el ácido eicosanodioico, el ácido docosanodioico, el ácido octadecenoico, el ácido oleico, el ácido ricinoleico, el ácido erúxico, el ácido linoleico, el ácido linolénico y los dímeros de ácidos grasos que contienen 36 átomos de carbono, el ácido tereftálico.

55 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende una etapa de recuperación de al menos el nitrilo por un lado, y de al menos las imidas cíclicas 3-metil-glutarimida y 3-etil-succinimida por otro lado, mediante separación de los compuestos del medio de reacción.

60 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se hidrogena al menos el nitrilo recuperado para formar la amina correspondiente.

8. Procedimiento según la reivindicación 6 ó 7, caracterizado porque se hacen reaccionar al menos las imidas cíclicas 3-metil-glutarimida y 3-etil-succinimida recuperadas con un alcohol para formar el diéster correspondiente.