

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 799**

51 Int. Cl.:

C07C 253/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.11.2009 PCT/EP2009/065872**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.06.2010 WO10063632**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2009 E 09764489 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.01.2017 EP 2365964**

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

30 Prioridad:

04.12.2008 FR 0858264

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

05.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JACQUOT, ROLAND y
MARION, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 621 799 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, más preferiblemente compuestos que comprenden dos funciones nitrilo, tales como succinonitrilo y adiponitrilo.

10 Se refiere más particularmente a la fabricación de compuestos que comprenden funciones nitrilo a partir de compuestos que comprenden funciones carboxílicas, ventajosamente contenidas en medios o jugos de fermentación.

15 Los compuestos que comprenden funciones nitrilo, y en particular los compuestos dinitrilos, tales como el adiponitrilo y el succinonitrilo son unos productos importantes para la fabricación de compuestos aminados o de polímeros, por ejemplo.

20 Así, el adiponitrilo es un compuesto importante utilizado como compuesto intermedio en la fabricación de hexametildiamina, o de épsilon-caprolactama. Estos dos compuestos son unos monómeros utilizados en la fabricación de las poliamidas, en particular de la poliamida de hexametildiamina (PA 6,6) o de la policaproamida (PA 6). La hexametildiamina se utiliza también para la síntesis de diisocianatos, monómeros importantes en la fabricación de los poliuretanos.

El adiponitrilo y el succinonitrilo pueden también ser utilizados en los procedimientos de fabricación de las poliamidas por reacción de condensación con unos monómeros diácidos.

25 Se han propuesto numerosos procedimientos de síntesis del adiponitrilo. Estos procedimientos utilizan principalmente como materia prima unos compuestos hidrocarburos procedentes del refinado de petróleo. Así, los procedimientos principales de síntesis del adiponitrilo son la hidrocianación del butadieno, y la amoxidación del propano o del propeno.

30 El documento GB 797 945 describe un procedimiento de producción de dinitrilos a partir de diácidos. Se utiliza amoniaco para la preparación del catalizador. Los dinitrilos producidos no son el adiponitrilo. Los diácidos no son de origen bio.

35 Se ha explotado también un procedimiento de fabricación de adiponitrilo por transformación de ácido adípico en adiponitrilo en presencia de hidróxido de amonio. Este procedimiento se describe en particular en las patentes nº 2028842, 2132849, 2144340.

40 En este procedimiento, el ácido adípico utilizado como materia prima procedía de un hidrocarburo tal como el ciclohexano, obtenido durante el refinado del petróleo.

45 Teniendo en cuenta el agotamiento de los recursos petrolíferos, se han emprendido numerosos trabajos de investigación para desarrollar unos procedimientos de síntesis de estos compuestos importantes para la fabricación de materiales utilizados en numerosas aplicaciones a partir de materias primas o recursos denominados renovables. Generalmente, estos recursos renovables están constituidos por el material vegetal, cultivado o no, tal como los árboles, las plantas, como la caña de azúcar, el maíz, la mandioca, el trigo o análogos.

50 Este material vegetal se transforma mediante procedimientos que comprenden generalmente varias etapas mecánicas, químicas y biológicas en compuestos que pertenecen a la familia de los azúcares, tales como la glucosa, sacarosa, fructosa o análogos. Los azúcares así obtenidos se transforman después, ventajosamente, mediante procedimientos como la fermentación, en compuestos que comprenden unas funciones orgánicas particulares. Así, mediante un procedimiento de fermentación biológica, es posible transformar los azúcares en compuestos que comprenden unas funciones carboxílicas. Estos procedimientos de fermentación producen unas soluciones acuosas de compuestos orgánicos denominados jugos de fermentación.

55 Uno de los objetos de la invención es proponer un procedimiento de fabricación de compuestos que comprenden al menos una función nitrilo, utilizando como materia prima, preferiblemente, una solución acuosa de un compuesto carboxílico, y aún más ventajosamente, las soluciones acuosas denominadas jugos de fermentación, obtenidos por fermentación de los azúcares producidos por la transformación de los recursos renovables.

60 Para este propósito, la invención propone un procedimiento de fabricación de compuestos de fórmula general I:



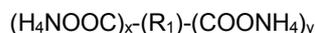
en la que

65 R₁ representa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, que comprende de 1 a 20 átomos

de carbono y que pueden comprender unos heteroátomos,

X e y representan 0 o 1 con (x+y) igual a 1 o 2.

5 Este procedimiento consiste en hacer reaccionar amoniaco con una sal de un diácido orgánico de fórmula general II



10 en la que x, y e R₁ tienen el significado indicado anteriormente, en presencia de un catalizador que comprende un ortofosfato de silicio cristalino.

El procedimiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 300°C y 450°C, preferiblemente entre 350°C y 425°C.

15 La solución acuosa de compuestos de fórmula II se vaporiza antes de su puesta en contacto con el catalizador, o bien en un dispositivo de vaporización, o bien por pulverización en el flujo de amoniaco sobrecalentado. Estos dos modos de vaporización de la solución acuosa se dan únicamente a título indicativo.

20 Según otra características de la invención, el catalizador comprende menos del 5% en peso de ortofosfato de silicio amorfo.

25 Según también otra característica de la invención, el compuesto de fórmula general II está en solución acuosa. Esta solución acuosa se obtiene en un procedimiento de transformación biológica de una solución que contiene unos azúcares, procedente ella misma de un procedimiento de transformación o de extracción que utiliza como materias primas unas materias esencialmente vegetales que constituyen un recurso renovable.

Esta solución acuosa procedente de un procedimiento de transformación biológica se obtiene, por ejemplo, mediante un procedimiento de fermentación de azúcares. Este medio se denomina generalmente "jugo de fermentación".

30 Estos jugos de fermentación pueden ser utilizados directamente o después de la filtración para separar la materia biológica o biomasa del medio. A título de ejemplo de procedimiento de fabricación de jugos de fermentación que son convenientes como materia prima para el procedimiento de la invención, se pueden citar los procedimientos descritos en el artículo de Varadarajan *et al.* publicado en *Biotecnol. Pro.* 1999, 15, 845-854, o el artículo de Olson *et al.* publicado en *Applied Biochemistry and Biotechnology* 2003, vol. 105-108, 843-851.

35 Las soluciones acuosas y/o los jugos de fermentación convenientes para el procedimiento de la invención tienen una concentración ponderal en compuestos de fórmula general II generalmente superior al 1% en peso, preferentemente comprendida entre el 1% en peso y el 30% en peso, ventajosamente entre el 5% en peso y el 25% en peso. Sin embargo, la concentración máxima conveniente está fijada por el límite de solubilidad del compuesto de fórmula II en el agua a la temperatura de alimentación de la solución en el dispositivo de vaporización utilizado para alimentar la solución sobre el catalizador.

45 Esta concentración se puede obtener directamente mediante el procedimiento de fermentación biológica o por concentración del jugo de fermentación o de la solución acuosa, por ejemplo por evaporación del agua. Ventajosamente, el compuesto de fórmula general II se selecciona del grupo que comprende el succinato de amonio, el adipato de amonio, el glutamato de amonio, el glutarato de amonio, las sales de amonio de los diácidos grasos, el hexadecanodioato de amonio o análogos.

50 Un catalizador conveniente para la invención se puede obtener ventajosamente por impregnación de una sílice por ácido fosfórico en solución acuosa, después calcinación bajo aire, para formar el ortofosfato de silicio. La temperatura de calcinación está ventajosamente comprendida entre 450°C y 800°C, por ejemplo comprendida entre 450°C y 550°C. Tal procedimiento de fabricación se describe en particular en la solicitud de patente francesa nº 2810317.

55 Es asimismo posible utilizar unos catalizadores comercializados por diferentes compañías, tales como la compañía UOP. Sin embargo, puede ser necesario tratar estos catalizadores comerciales para aumentar el porcentaje de forma cristalina, por ejemplo, mediante un tratamiento térmico.

60 El catalizador está generalmente en forma sólida, por ejemplo, en forma de perlas, extruidos cilíndricos, nido de abeja o análogos. El catalizador está dispuesto en un reactor en forma de un lecho fijo a través del cual se envía el jugo de fermentación y el amoniaco en forma de vapor.

El catalizador de la invención puede contener también unos elementos dopantes o unos cocatalizadores.

65 Según otra característica de la invención, el catalizador utilizado para la realización del procedimiento de la invención puede ser regenerado por tratamiento del lecho de catalizador con aire a una temperatura comprendida

entre 450°C y 500°C durante de 10 a 20 horas. El tratamiento de regeneración se puede controlar por detección de la presencia de CO₂ en el aire a la salida del reactor. El tratamiento se detiene cuando se constata la ausencia de CO₂ en el aire. El catalizador así regenerado se puede utilizar para una nueva utilización del procedimiento de la invención con unos rendimientos catalíticos equivalentes.

5 Los vapores recuperados en la salida del reactor se condensan para recuperar el compuesto que comprende las funciones nitrilo. Estos compuestos pueden ser después purificados, mediante las técnicas clásicas, tales como destilación, cristalización, extracción o similares.

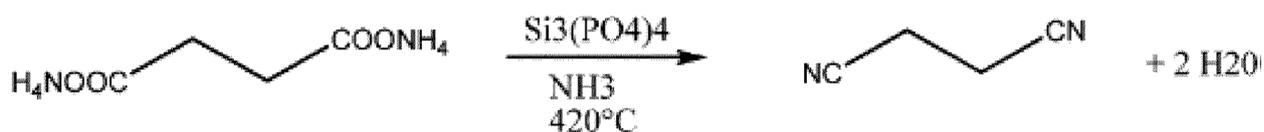
10 El catalizador se activa ventajosamente, en particular, por tratamiento con el amoniaco gaseoso a una temperatura comprendida entre 350°C y 500°C, con la alimentación de la solución acuosa del compuesto II.

Otros detalles y ventajas de la invención aparecerán más claramente a la vista de los ejemplos dados a continuación únicamente a título indicativo.

15 La reacción se lleva a cabo en fase gaseosa a una temperatura próxima a 400°C y bajo presión atmosférica. El catalizador utilizado está constituido de ortofosfato de silicio de fórmula Si₃(PO₄)₄.

20 Este catalizador se prepara por impregnación de una sílice por ácido fosfórico al 85%, y después por calcinación bajo aire a 500°C.

Ejemplo 1: Preparación de succinonitrilo



25 La materia prima es una solución acuosa que contiene aproximadamente del 10 al 20% en peso de succinato de amonio en solución en agua.

30 Esta solución acuosa contiene otros ácidos y diácidos que comprenden menos átomos de carbono y denominados "ácidos inferiores".

35 La composición de la solución acuosa utilizada corresponde a la composición de una solución o jugo de fermentación procedente de un procedimiento de fermentación de un medio que contiene azúcares procedentes del tratamiento de una materia vegetal.

La solubilidad de las sales de amonio de estos ácidos aumenta mucho con la temperatura, tanto que puede ser interesante utilizar una solución caliente para evitar problemas de cristalización.

40 En un reactor de vidrio de 22 mm de diámetro, se introducen sucesivamente 3 ml de polvo de vidrio, 5 ml (4,0 g) de catalizador Si₃(PO₄)₄ en forma de extruidos, 3 ml de polvo de vidrio.

45 El lecho catalítico se activa, por un lado, mediante un tratamiento a 500°C bajo una corriente de aire de 3 l/h durante aproximadamente 15 horas, después, tras bajar la temperatura a 420°C, se sustituye el aire mediante un flujo de NH₃ según un caudal de 1,5 l/h.

Con la ayuda de una bomba de inyección, se inyecta una solución acuosa de succinato de amonio a una concentración del 15% en peso, según un caudal de 6 ml/h.

50 En estas condiciones, la relación molar NH₃/succinato de amonio es igual a 10.

Los condensados se recuperan y analizan por cromatografía en fase gaseosa (CPG).

Después de 4 horas de inyección de solución acuosa, el rendimiento de transformación en succinonitrilo con respecto al succinato de amonio introducido es del 65%.

55 Ejemplo 2: Preparación de succinonitrilo ex ácido succínico

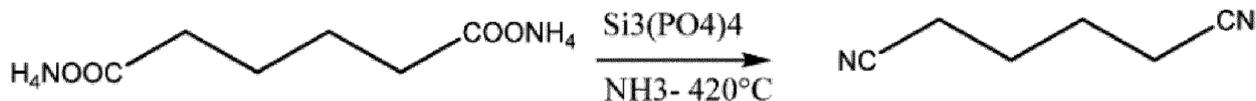
Se repite el ejemplo 1 pero utilizando una solución acuosa de ácido succínico al 20% en peso.

60 El lecho catalítico es idéntico al ensayo anterior. Después de la activación, se hace pasar en el lecho catalítico una corriente de amoniaco de 2 l/h y se inyecta conjuntamente la solución acuosa de ácido succínico según un caudal de 4 ml/h. En estas condiciones, la relación molar NH₃/ácido succínico es de 10. Los condensados se recuperan y

analizan por CPG.

Después de 5 horas de inyección, el rendimiento en succinonitrilo es del 70%.

5 Ejemplo 3: Preparación de adiponitrilo



10 El ejemplo 1 se repite sustituyendo la solución de succinato de amonio por una solución de adipato de amonio al 15% en peso. Un flujo de NH_3 de 1,5 /h se inyecta sobre el lecho catalítico y la solución acuosa caliente de adipato de amonio se inyecta según un caudal de 4 ml/h.

15 Después de 4 horas de inyección, el rendimiento de transformación del adipato de amonio en adiponitrilo es del 72%.

15 Ejemplo 4: Preparación de succinonitrilo con catalizador regenerado

20 Cuando los rendimientos del lecho catalítico se vuelven inferiores al óptimo económico, este se puede regenerar según el procedimiento siguiente, descrito únicamente a título de ejemplo.

25 Se detiene la alimentación en el lecho catalítico en amoniaco y solución acuosa de carboxilato de amonio. El lecho catalítico mantenido bajo corriente de nitrógeno se enfría a temperatura ambiente. La corriente de nitrógeno se sustituye por una corriente de 3 l/h de aire y el lecho catalítico se calienta progresivamente hasta 500°C. El tratamiento bajo aire a 500°C se mantiene durante aproximadamente 15h. Se detecta la presencia de CO_2 en el aire de salida y se continúa el tratamiento hasta que ya no se detecta el CO_2 en el flujo de salida.

30 La temperatura del lecho catalítico se lleva a 420°C sustituyendo el caudal de aire por una corriente de nitrógeno de 3 l/h. A 420°C, la corriente de nitrógeno se sustituye progresivamente por amoniaco. El catalizador se regenera entonces y se realiza un ensayo de producción de succinonitrilo según el modo de realización descrito en el ejemplo 1. El rendimiento de transformación obtenido es idéntico.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de compuestos de fórmula general I

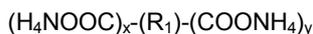


en la que

10 R_1 representa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono y que pueden comprender unos heteroátomos,

x e y representan 0 o 1 con $(x+y)$ igual a 1 o 2

15 consistiendo en hacer reaccionar, en fase vapor, el amoníaco con un compuesto de fórmula general II



20 en presencia de un catalizador que comprende un ortofosfato de silicio de fórmula $Si_3(PO_4)_4$, a una temperatura comprendida entre 300°C y 450°C,

caracterizado por que el compuesto de fórmula general II está en solución acuosa, siendo dicha solución acuosa un jugo de fermentación procedente de un procedimiento de transformación biológica de un medio que contiene unos azúcares, y siendo utilizado directamente o después de la filtración de la materia biológica o biomasa del medio.

25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la concentración del compuesto de fórmula general II en la solución acuosa es superior al 1% en peso.

30 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que la concentración del compuesto de fórmula general II en la solución acuosa está comprendida entre el 1% y el 30% en peso, preferentemente entre el 1% y el 25% en peso.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el medio procedente de la transformación biológica utilizada se obtiene después de la separación de la biomasa.

35 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el compuesto de fórmula general II se selecciona del grupo que comprende el succinato de amonio, el adipato de amonio, el glutamato de amonio, el glutarato de amonio, las sales de amonio de los diácidos grasos, el hexadecanodioato de amonio o análogos.

40 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la reacción se realiza en un reactor que comprende un lecho catalítico fijo.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el catalizador se obtiene por impregnación de una sílice con ácido fosfórico, y por calcinación bajo aire.

45 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que la calcinación se realiza a una temperatura comprendida entre 400°C y 800°C.

50 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el compuesto de fórmula general I se selecciona del grupo que comprende el adiponitrilo y el succinonitrilo.