

CAS R.231



1905 313485

313485

P A T E N T E
D E
I N T R O D U C C I O N

por "PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA PREPARACION DE ADI-
PONITRILLO", a favor de la firma italiana SOCIETA RHODIA-
TOCE S.p.A., domiciliada en MILANO (Italia), 15, Piazza
Erculea.

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento tiene por objeto un procedimiento
perfeccionado para la fabricacion continua de adiponitrilo
a partir de acido adipico y amoniaco, en presencia de un
catalizador de deshidratacion.

5. Como se sabe, los procedimientos más frecuentemen-



= 2 =

313485

te utilizados para fabricar el adiponitrilo a partir del ácido adípico pueden dividirse en dos grupos: aquéllos en los que la conversión se hace en fase vaporosa y aquéllos en los que la conversión se hace en fase líquida.

5. Los procedimientos en fase vaporosa se caracterizan por aportarse a una capa de catalizador los vapores de ácido adípico al mismo tiempo que un exceso de amoníaco. La vaporización del ácido adípico y las altas temperaturas necesarias para la realización del procedimiento ocasionan la descomposición de una proporción notable del ácido; además, los catalizadores se desactivan bastante rápidamente.

10. Los procedimientos en fase líquida se caracterizan por la aplicación de la reacción de amoníaco gaseoso sobre el ácido adípico fundido, que contiene catalizadores a base de ácido fosfórico o derivados de éste. Estos procedimientos se practican por lo general de modo discontinuo, con rendimientos del 85%, aproximadamente, de adiponitrilo de pureza técnica.

15. Según la patente francesa nº 866 982, del 29 de agosto de 1940, es posible efectuar también de modo continuo la preparación del adiponitrilo en fase líquida si se utilizan varios reactores dispuestos en serie. Sin embargo, cuando se intenta llevar a cabo el procedimiento en forma continua, se observa en realidad que los rendimientos son débiles a causa de la formación de subproductos durante el
- 20.
- 25

= 3 =

313485



elevado tiempo de permanencia.

Si, para mejorar el rendimiento, se actúa con un tiempo de reacción más breve, del orden de algunos minutos o algunos segundos, se produce tales dificultades que las ventajas del procedimiento continuo quedan prácticamente neutralizadas.

5.

En efecto, se ha comprobado que las condiciones necesarias para obtener conversiones interesantes con un tiempo de reacción muy breve, o sea temperaturas alta y gran exceso de amoníaco, causan la vaporización de una proporción preponderante de los productos reaccionables. En estas condiciones, el catalizador y los subproductos alquitranados tienden a ensuciar las paredes del reactor, y la transferencia de calor queda dificultada en tal grado que, al cabo de poco tiempo, precisa interrumpir la operación para limpiar el aparato. El ensuciamiento se acompaña de una corrosión de las superficies de cambio, de modo que es imposible utilizar los aceros inoxidables corrientes (18/8 - 18/8/2) y es necesario adoptar materiales especiales.

10.

15.

20.

El invento que aquí se expone tiene por objeto un procedimiento perfeccionado para la preparación del adiponitrilo en fase líquida por reacción del ácido adípico sobre un exceso de amoníaco gaseoso, en presencia de catalizadores a base de ácido fosfórico o de derivados de éste, procedimiento que presenta las ventajas de un ciclo verdaderamente con-

25.



= 4 =

313485

5. timo, con rendimientos particularmente altos, por lo general comprendidos entre 88 y 93%. El invento tiene también por objeto un procedimiento que permite obtener directamente una gran parte, a lo menos, de producto de buena pureza. Otros objetos del invento aparecerán en el curso de la descripción que sigue.

10. Se ha descubierto que es posible realizar de manera continua la síntesis en fase líquida del adiponitrilo a partir del ácido adípico y un exceso de amoníaco, durante un tiempo prolongado y con rendimientos elevados, cuando se hacen reaccionar el ácido adípico y el amoníaco en condiciones apropiadas, en presencia de un diluyente apropiado.

15. El diluyente debe satisfacer las condiciones siguientes: debe ser estable en las condiciones de la reacción; no ha de formar impurezas en el producto final o, por lo menos, ha de poderse separar fácilmente; debe ser disolvente del catalizador y, por lo menos entre ciertos límites, de las materias primas ^y de los productos que proporciona la reacción.

20. Se ha comprobado que se obtienen resultados muy buenos cuando se elige el diluyente entre los productos de la reacción entre el ácido adípico y el amoníaco, por ejemplo el adiponitrilo, la omega-cianovaleráamida, la adipamida, etc. Así pues, los diluyentes comprenden el adiponitrilo, las mezclas de adiponitrilo y uno o varios productos intermedarios de la reacción, los productos intermedarios de la reacción,

25.



313485

etc. No es preciso que estos productos sean puros, pero pueden contener también alquitranes, catalizador y otros subproductos menos volátiles.

5. El uso de diluentes en cantidad apropiada impide, o por lo menos reduce al mínimo, el ensuciamiento de las paredes del reactor por los alquitranes y el catalizador. En estas condiciones, la corrosión desaparece también y puede utilizarse sin inconveniente el acero inoxidable corriente. Además, la utilización del diluyente permite mantener una temperatura uniforme durante la fase inicial de puesta en contacto de los reactivos.
- 10.

15. Se puede introducir el diluyente directamente en el reactor o bien mezclarlo antes con el ácido adípico. La cantidad más apropiada está dictada por las condiciones de trabajo, más particularmente la temperatura de reacción y el exceso de amoníaco.

20. Por lo general, es preferible utilizar una cantidad de diluyente que equivalga a 1 a 8 veces el peso del ácido adípico. No resulta aconsejable utilizar cantidades inferiores a 0,3 veces y, por otra parte, las cantidades superiores a 8 veces no proporcionan ventajas perceptibles.

25. El procedimiento según este invento consiste esencialmente en hacer pasar el ácido adípico, el diluyente, el catalizador y el amoníaco por un reactor calentado y separar, por métodos conocidos, los productos obtenidos.



313485

El ácido adípico puede introducirse por cualquier procedimiento; por lo general, se le utiliza de preferencia en estado de fusión o bien disuelto en el diluyente.

5. Para que la reacción se desarrolle de manera satisfactoria, es preciso utilizar un exceso de amoníaco sobre la cantidad teórica; este exceso está comprendido preferentemente entre 5 y 14 moles por mol de ácido adípico. No hay ventajas perceptibles en utilizar excesos más importantes.

10. En concepto de catalizador, pueden utilizarse el ácido fosfórico y sus sales o derivados solubles en el medio reaccional, como el fosfato de diamonio, los fosfatos de alquilo, los fosfatos de arilo, etc. El catalizador puede disolverse en el ácido adípico fundido o en el diluyente, o bien introducirse por separado.

15. La cantidad de catalizador que se ha de introducir varía entre límites muy amplios (0,02 a 2% en peso del ácido adípico utilizado, si se calcula a base de H_3PO_4) y depende de las condiciones de la reacción. Por lo general, la cantidad de catalizador debe ser inferior a la que puede ser disuelta en la fase líquida de la mezcla reaccional, pues de otro modo el exceso ensucia las partes de cambio.
- 20.

25. Por otra parte, utilizando una cantidad insuficiente de catalizador, se obtienen rendimientos muy escasos y cantidades importantes de subproductos. Cabe aconsejar, pues, que se utilice la cantidad más pequeña de catalizador, de

= 7 =

313485



preferencia sin sobrepasar 0,5% en peso (calculado en ácido fosfórico) con relación al ácido adípico, pero sin bajar de 0,05%.

5. La reacción se efectúa de preferencia a la presión atmosférica. Sin embargo, cabe separarse notablemente de estas condiciones, las cuales no limitan el invento.

10. El intervalo de temperatura en que puede efectuarse la reacción está comprendido entre 240 y 320°C. Sin embargo, para obtener los mejores rendimientos y las más altas conversiones, es ventajoso actuar entre 260° y 300°C.

15. En tal caso, es aconsejable que el contacto inicial entre los reactivos, el diluyente y el catalizador, que corresponde prácticamente a la fase exotérmica de la reacción, se haga a temperaturas notablemente inferiores a la de la propia reacción. En términos generales, la operación se realiza entre 220° y 260°C.

El empleo de temperaturas iniciales relativamente bajas y la presencia del diluyente causan una disminución notable de la formación de productos secundarios.

20. El procedimiento de acuerdo con el invento puede llevarse a cabo por medio de diversos aparatos. Así, por ejemplo, se puede utilizar una columna de placas caldeada o un cambiador de película, en el que el amoníaco se envía a contracorriente respecto a la mezcla de ácido adípico y diluyente.

25.



313485

La modalidad preferida de realización del invento consiste en utilizar un reactor tubular vertical, por ejemplo una torre o un haz de tubos por la parte baja del cual se introducen el amoníaco, el ácido adípico, el diluyente y el catalizador, en el mismo sentido.

5.

En este reactor, para lograr los rendimientos más elevados, es preferible tener una corriente gaseosa que impida una permanencia excesiva del líquido. Expresando esta corriente por el caudal de amoníaco, no es aconsejable descender a menos de 50 litros normales por hora y por centímetro cuadrado de sección del reactor, mientras que los mejores resultados se obtienen con caudales comprendidos entre 200 y 800 litros normales por hora y por centímetro cuadrado.

10.

Del mismo modo, el caudal de ácido adípico en el reactor está preferentemente comprendido entre 0,1 y 2,0 kg/h por litro de masa reactiva. El reactor debe ser capaz de proporcionar las calorías necesarias para la realización del procedimiento.

15.

Importa utilizar un agente de caldeo que asegure una temperatura lo más uniforme posible, por ejemplo vapores que se condensan o líquidos de circulación forzada. Con tal fin, puede utilizarse ventajosamente el "Dowtherm", los aceites minerales, las parafinas, etc.

20.

Del reactor sale un producto formado por dos fases: una fase gaseosa y una fase líquida.

25.

313485



La fase gaseosa está constituida por el exceso de amoníaco, el agua formada durante la reacción, cantidades notables de adiponitrilo y de productos intermediarios y un porcentaje muy escaso de productos secundarios volátiles, como el anhídrido carbónico, la ciclopentanona y la 2-ciclopentiliden-ciclopentanona.

La fase líquida comprende adiponitrilo, productos intermediarios, productos secundarios no volátiles y el catalizador.

Después de haber eliminado el agua y el amoníaco, es preciso someter el producto a un proceso que permita obtener por separado el adiponitrilo formado, el diluyente y una fracción de curado, constituida esencialmente por productos secundarios no volátiles y el catalizador.

Con tal fin, puede someterse el producto, por ejemplo, a una rectificación bajo presión reducida, de modo que se obtenga como producto técnicamente puro la totalidad del adiponitrilo.

El residuo de esta operación puede reciclizarse, a lo menos en parte, como diluyente; pero es preferible someter una parte, a lo menos, de este residuo a una destilación rápida en vacío fuerte, para obtener un destilado destinado a servir de diluyente y un residuo prácticamente exento de productos útiles.

Un procedimiento particularmente ventajoso consiste

313485



en utilizar una parte notable del calor proporcionado en el procedimiento para producir directamente adiponitrilo técnicamente puro y un diluyente exento de productos secundarios no volátiles y de catalizador.

5. Este resultado se obtiene separando los dos fasos que salen del reactor e introduciendo la fase gaseosa por abajo de una columna dotada de un poder separador apropiado, de la que se retiran por arriba amoníaco, agua y los productos secundarios volátiles, por una placa intermedia adiponitrilo técnicamente puro y por abajo una fracción constituida por adiponitrilo y productos intermedios y que está exenta de productos secundarios no volátiles y de catalizador.

10. Esta última fracción puede utilizarse directamente como diluyente y para disolver el ácido adípico utilizado como materia prima, o bien, más sencillamente, se la puede reciclar hacia el reactor. Por lo tanto, en tal caso el reactor desempeña también el papel de destilador para la columna de rectificación.

15. Este procedimiento resulta particularmente ventajoso, pues permite obtener el adiponitrilo técnicamente puro y el diluyente sin recurrir a un sistema separado como la destilación bajo presión reducida, que requiere un gasto notable y acarrea pérdidas por alteración del producto. Además, el procedimiento permite realizar de manera prácticamente automática la dosificación y la circulación del diluyente.

20. la dosificación y la circulación del diluyente.

25.

= 11 = 313485



- Actuando según este procedimiento perfeccionado, se obtiene una circulación del diluyente en circuito cerrado y, en consecuencia, se recuperan los productos principales de la reacción en una cantidad total que corresponde prácticamente
5. al ácido adípico utilizado. Estos productos están constituidos por adiponitrilo técnicamente puro y fase líquida de la reacción, que, como se ha dicho antes, está formada por adiponitrilo, intermediarios, productos secundarios no volátiles y catalizador.
10. Recuperando los productos útiles de la fase líquida de la reacción y reciclizándolos, es posible (en la práctica) extraer directamente de la columna, en forma de producto técnicamente puro, todo el adiponitrilo formado en la reacción. Por otra parte, para recuperar los productos útiles de la
15. fase líquida de la reacción, puede efectuarse, por ejemplo, una destilación rápida en vacío fuerte o, más ventajosamente, un tratamiento agotador según el procedimiento descrito en la solicitud de patente belga depositada el 19 de Febrero de 1964, al mismo nombre, por "Procedimiento de separación
20. de productos útiles de mezclas procedentes de la reacción entre el ácido adípico y el amoníaco". También puede utilizarse ventajosamente este procedimiento para tratar la totalidad o una porción del producto que sale del reactor.
- Utilizando este método, el procedimiento se realiza
25. en su forma más perfeccionada cuando se envía la fase líquida



313485

- da que sale del reactor al aparato de agotamiento descrito en la solicitud de patente antes mencionada y en el que, bajo una corriente de amoníaco, todos los productos útiles son extraídos y, de preferencia, enviados al reactor al mismo tiempo que el amoníaco, directamente en estado gaseoso. Así de una placa intermedia de la columna se retira todo el adiponitrilo formado en el proceso, mientras que por abajo del aparato de agotamiento se saca un residuo prácticamente exento de productos útiles.
- 5.
10. El ejemplo 1 que sigue describe un procedimiento de preparación del adiponitrilo en fase líquida, en ausencia de diluentes, que permite destacar más claramente las ventajas del procedimiento según el invento respecto a los métodos conocidos; los otros ejemplos ilustran las diversas formas de realización del invento, sin limitarlas.
- 15.

EJEMPLO 1.

- En la parte inferior de un tubo vertical de acero inoxidable (18/8) que tiene 38 mm de diámetro y 1145 mm de altura y que está provisto de una camisa para circulación forzada de aceite calentado a 310-315°C, se introducen de
20. manera continua, por hora, 1 kg de ácido adipico fundido al 100%, 6 g de ácido fosfórico al 85% y 1800 litros normales de amoníaco gaseoso.

- Los productos de la reacción se envían a la columna rectificadora, por la cabeza de la cual salen agua y el exce-
- 25.



313485

so de amoníaco, mientras que por bajo sale un líquido oscuro (790 g) que, por destilación en vacío (1 a 2 mm de Hg), da como destilado 213,3 de adiponitrilo y como residuo un producto bruto formado por productos intermedios, productos secundarios y catalizador.

5. Nitrilando todavía el residuo y destilándolo luego en vacío (1 a 2 mm de Hg) en un evaporador de película provisto de agitador, se obtienen de nuevo 330,4 g de adiponitrilo, de modo que el rendimiento total es el 73,5% del rendimiento teórico.

10. Este procedimiento no sólo conduce a rendimientos muy débiles, sino que tiene el inconveniente de no permitir un funcionamiento continuo por más de 70 a 80 horas, a causa de un ensuciamiento considerable de las paredes del reactor, que disminuye notablemente el cambio de calor. En consecuencia, la temperatura de los productos que salen del reactor disminuyen gradualmente, durante la operación, de 280° a 260° aproximadamente. Además, los resultados que se obtienen al principio de la operación difieren notablemente de los que se obtienen al final de ella; las cantidades indicadas en este ejemplo representan el término medio de una operación durante 75 horas.

15. Al cabo de 1 mes aproximadamente de trabajo, el aparato manifiesta una corrosión evidente, debida a la presencia de derivados de ácido fosfórico, que, en las condiciones

20. 25.

313485



1965

que se han descrito, se depositan en las paredes del reactor.

EJEMPLO 2.

5. En el aparato que se ha descrito en el ejemplo 1, y efectuando el calentamiento con aceite a la misma temperatura, se introducen de manera continua, por hora, 7,1 kg de una solución a 130°C, que se ha obtenido disolviendo 1 kg de ácido adípico en adiponitrilo, 6 g de ácido fosfórico al 85% y 1800 litros normales de amoníaco.

10. Actuando como en el ejemplo anterior, se sacan de la base de la columna rectificadora 6860 g/h de producto, que, por destilación en vacío (1 a 2 mm de Hg), da como destilado 6480 g/h de adiponitrilo y como residuo un producto bruto formado por intermediarios, productos secundarios y catalizador.

15. Una parte del adiponitrilo así obtenido (6,1 kg/h) se utiliza para disolver el ácido adípico que se introduce en el reactor de la manera expuesta antes.

20. Nitrilando todavía el residuo y destilándolo luego en vacío (1 a 2 mm de Hg) en un evaporador de película provisto de agitador, se obtienen aún 249,2 g de adiponitrilo, de modo que el rendimiento total es el 85,1% del rendimiento teórico.

25. El uso del disolvente permite efectuar un procedimiento verdaderamente continuo, pues hasta pasados algunos meses de funcionamiento no se observa ensuciamiento de espesor

313485



mensurable sobre las paredes del reactor.

La temperatura de los productos que salen del reactor, que es de 280°C al principio, no disminuye sino muy lentamente con el tiempo, al contrario de lo que se ve en el Ejemplo anterior, y de otra parte, las cantidades indicadas en el ejemplo se mantienen prácticamente constantes. Al cabo de muchos meses de funcionamiento (alrededor de 30 meses), el reactor no presenta ningún vestigio de corrosión.

5.

EJEMPLO 3.

10.

Procediendo de la misma manera que en el ejemplo 2, se introducen en el reactor como catalizador, en lugar de ácido fosfórico, 23 g/h de una solución acuosa de fosfato diamónico al 30%. Se obtienen 629 g/h de adiponitrilo, o sea que se logra un rendimiento del 85%.

15.

EJEMPLO 4.

20.

Se procede en las mismas condiciones que en el ejemplo 2, pero utilizando una cantidad más pequeña de catalizador (0,2 g/h de ácido fosfórico al 85%, lo que corresponde a 0,017% del ácido adípico). La reacción no se produce con regularidad, la absorción de calor es visiblemente inferior a la normal y se forma mayor cantidad de productos secundarios, tales como anhídrido carbónico, ciclopentanona y productos alquitranados, que ensucian las paredes del reactor y dificultan la operación continua. Además, el rendimiento de adiponitrilo es particularmente débil.

25.

313485



EJEMPLO 5.

5. En otra operación efectuada en las mismas condiciones que en el ejemplo 2, la sola variación introducida consiste en utilizar mayor cantidad de catalizador (29 g/h de ácido fosfórico al 85%, lo que corresponde a 2,5% del ácido adípico). La reacción se produce con regularidad y da rendimientos iguales a los del ejemplo de comparación. Sin embargo, dado que la cantidad de ácido fosfórico es superior a la que puede ser disuelta o arrastrada por los líquidos que
10. atraviesan el reactor de abajo hacia arriba, se produce en numerosos puntos del aparato una acumulación de los derivados de ácido fosfórico, que tienen gran viscosidad a la temperatura de reacción y que son duros y vidriosos en frío, lo que detiene la operación en poco tiempo.
15. En varias experiencias efectuadas con las condiciones anteriores, se produce por ejemplo una obstrucción del tubo de entrada de amoníaco en el reactor y hay necesidad de interrumpir la operación al cabo de algunos días solamente, para limpiar el aparato.

20. EJEMPLO 6.

25. Por la parte inferior de un tubo vertical de acero inoxidable (18/8/2), de 50 mm de diámetro y 2120 mm de altura, calentado por medio de vapores de "Dowtherm" que se condensan a 305°C y unido a una columna rectificadora del tipo descrito en el ejemplo 1, se introducen en corriente directa



3,4 kg/h de ácido adípico fundido, 19 g/h de ácido fosfórico al 75%, 6,5 metros cúbicos normales por hora de amoníaco y 13,6 kg/h del producto de reacción bruto. El producto bruto sale de la base de la columna rectificadora y comprende por término medio 60% de adiponitrilo, 30% de omega-cianovaleriana, 5% de adipamida y 5% de catalizador y de productos sin utilidad.

Después de haber separado en la columna rectificadora el agua y el amoníaco en exceso, se recicla hacia el reactor una parte del producto reaccional bruto (16,22 kg/h) de la manera que se ha descrito antes, para que sirva de diluyente, mientras que el resto (2,62 kg/h) se somete a destilación fraccionada en vacío (1 a 2 mm de Hg). Se obtienen 1,57 kg/h de adiponitrilo destilado y 1,05 kg/h de residuo. El residuo, sometido a nitrilación y luego a destilación en vacío (1 a 2 mm de Hg) en un evaporador de película provisto de agitador, da todavía 0,62 kg/h de adiponitrilo, de modo que el rendimiento total es del 87%.

Por este procedimiento se realiza, en condiciones de trabajo favorables, un proceso continuo de gran duración; en efecto, el ensuciamiento de las paredes del reactor, que no presenta ninguna corrosión, es tan reducido que la limpieza sólo resulta necesaria al cabo de 2 a 3 meses de funcionamiento.

25. EJEMPLO 7.

= 18 = 313485



5. Por la parte inferior de un tubo vertical de acero inoxidable (18/8/2) de 50 mm de diámetro y 2000 mm de altura y calentado por medio de vapores de "Dowtherm", que se condensan a 307°C, se introducen, en corriente directa: 2,5 kg/h de ácido adípico fundido, 5 g/h de una solución de ácido fosfórico al 75%, 5 metros cúbicos normales por hora de amoníaco y 16 kg/h de diluyente constituido por adiponitrilo e intermediarios.

10. Los productos que salen del reactor a la temperatura de 282°C van a un separador, en el que se separa el líquido de la fase gaseosa. Se introduce esta última en la parte inferior de una columna rectificadora. Por la cabeza de esta columna se extrae vapor de agua y el exceso de amoníaco; por una placa intermedia, 1,188 kg/h de adiponitrilo técnicamente puro (o sea, el 64,2% del rendimiento teórico); y por la base, 16 kg/h de una fracción líquida constituida por adiponitrilo e intermediarios. Esta última fracción se recicla como diluyente para la reacción, tal como se ha indicado antes.

20. Cuando se somete de nuevo a nitrilación y luego a destilación en vacío la fase líquida sacada del separador, ésta da otra vez 0,5 kg/h de adiponitrilo, lo que, sumado a la cantidad retirada directamente de la columna, constituye un rendimiento del 91,2%.

25. Después de 65 días de funcionamiento continuo, la temperatura de los productos que salen del reactor ha bajado de



282 a 278°C y el rendimiento no presenta más que ligera disminución (de 91,2 a 91,0%).

Transcurrido dicho tiempo, se observa la presencia de un depósito insignificante sobre las paredes del reactor,

5. mientras que el aparato no presenta ninguna huella de corrosión.

EJEMPLO 8.

En un reactor tubular vertical, de acero inoxidable (18/8/2), de 53 mm de diámetro y 4000 mm de altura y caldeado por vapores de "Dowtherm" que se condensan a 315°C, se introducen por la base 8,7 metros cúbicos normales por hora de amoníaco, 6,36 kg/h de ácido adipico que contiene 0,1% de ácido fosfórico, y 12 kg/h de diluyente constituido por adiponitrilo e in termediarios.

10. Los productos de la reacción, que salen del reactor a la temperatura de 285°C, van a un separador donde se separan en dos fases: la fase gaseosa y la fase líquida.

20. La fase gaseosa entra en la parte inferior de una columna rectificadora. De la cabeza de ésta se retiran vapor de agua y el exceso de amoníaco; de una placa intermedia se retiran 3,530 kg/h de adiponitrilo técnicamente puro (lo que equivale al 75% del rendimiento teórico); y de la base se retiran 12 kg/h de una fracción líquida (35% de adiponitrilo, 50% de omega-cianovalerámicida, 15% de adipamida, 25. ácido omega-cianovalérico, etc.), que se utiliza como diluen-



313485

te en la reacción.

5. La fase líquida que sale del separador, sometida a una nueva nitrilación y luego a una destilación en vacío, proporciona 0,8 kg/h de adiponitrilo, de modo que el rendimiento de producto técnicamente puro es del 92%.

Igualmente, en las condiciones de trabajo continuo que se han descrito aquí, la formación de depósitos sobre las paredes del reactor es muy débil y no se advierte ninguna corrosión en el aparato.

10. EJEMPLO 9.

15. La experiencia que se describe en este ejemplo se efectúa en un aparato que está representado en el dibujo adjunto, en el cual: 1 designa el reactor, 2 el separador, 3 la columna rectificadora, 4 el condensador y 5 el evaporador.

20. Por debajo de un reactor de acero inoxidable (18/8/2), de 53 mm de diámetro y 2000 mm de altura y caldeado por vapores de "Dowtherm" que se condensan a 307°C, se introducen 7,5 g/h de ácido fosfórico disueltos en 3,33 kg/h de ácido adípico fundido, 4,3 metros cúbicos normales por hora de amoníaco, 20 kg/h de diluyente (procedente de la base de la columna rectificadora y constituido por 35% aproximadamente de adiponitrilo y 65% de productos intermediarios de la reacción) y los vapores que llegan del evaporador 5.

25. Los productos que salen por la cabeza del reactor 1

313485



5. a 278°C se separan en el separador 2 en una fracción gaseosa, que se introduce en la parte inferior de la columna rectificadora 3, y una fracción líquida, que se envía a un evaporador de película 5 (de 50 mm de diámetro y 400 mm de altura), provisto de un agitador (de 1500 r.p.m.) y caldeado por vapores de "Dowtherm" que se condensan a temperatura de 330°C.

10. A la parte inferior del evaporador 5, se envían por hora 2,3 metros cúbicos normales de amoníaco, mientras que de su base se retiran 0,15 kg/h de residuos que comprenden el catalizador y productos secundarios no volátiles, prácticamente exentos de productos útiles. Los vapores que salen por la cabeza del evaporador 5 a 273°C, son enviados a la parte inferior del reactor 1. De la parte superior de la columna rectificadora 3 se retiran el vapor de agua y el

15. exceso de amoníaco, que se enfría en el condensador 4; una parte del agua se retorna por reflujo a la columna de manera que se mantenga en la cabeza de ésta una temperatura (80° a 90°C) que impide las pérdidas de adiponitrilo.

20. De una placa intermedia de la columna 3, se retiran 2,262 kg/h de adiponitrilo técnicamente puro, lo que equivale a un rendimiento de 91,7%. De la base de la columna 3 se retiran 20 kg/h de una fracción que, como se ha dicho, se recicla hacia la base del reactor 1 como diluyente.

25. Al cabo de 52 días de funcionamiento continuo, durante los cuales no se observa ningún inconveniente, la tempera-



tura de los productos que salen del reactor es de 275°C y el rendimiento de los 7 últimos días de funcionamiento es del 91,5% (frente a 91,7% obtenido en los primeros 30 días).

5. Se interrumpe la operación al cabo de 52 días y el examen del aparato no demuestra ninguna corrosión del metal; únicamente se halla un depósito muy tenue sobre las paredes del reactor, lo que carece prácticamente de influencia sobre el proceso, como ya se ha dicho.

EJEMPLO 10.

10. Se procede a un ensayo en las condiciones indicadas en el ejemplo anterior, pero antes de la introducción en el reactor de síntesis se mezclan el ácido adípico, el catalizador, el amoníaco y el diluyente en un reactor preparatorio (de 100 mm de diámetro y 500 mm de altura), mantenido a
15. 240°C; de la placa intermedia de la columna rectificadora, se retiran 2,292 kg/h de adiponitrilo técnicamente puro, lo que corresponde a un rendimiento del 93%.

313485



N O T A

Descrito el objeto de la invención, lo que se declara no divulgado ni practicado en España, comprende las siguientes reivindicaciones:

5. 1. Procedimiento continuo para la preparación de adiponitrilo, por reacción en fase líquida, de ácido adípico y amoníaco en presencia de catalizadores, a temperaturas comprendidas entre 240 y 320°C, caracterizado porque se ponen en contacto, de manera continua, el ácido adípico, el catalizador y el amoníaco gaseoso en exceso, en presencia de un diluyente.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el diluyente es el adiponitrilo o un producto intermediario de la reacción entre el ácido adípico y el amoníaco, o bien una mezcla de estos cuerpos en cualquier proporción.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque la proporción de diluyente es, en peso, de 0,3 veces por lo menos (y preferentemente de 1 a 8 veces) el ácido adípico utilizado.
20. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y



2, caracterizado porque el catalizador está constituido por ácido fosfórico o por sus sales o derivados solubles en el medio reaccional.

5. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la proporción de catalizador (expuesta en ácido fosfórico) es de 0,2 a 2% en peso (y preferentemente de 0,05 a 0,5%) de ácido adípico.

10. 6. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el amoníaco se introduce en exceso, a razón de 5 a 14 moles por mol de ácido adípico, y preferentemente de 10 a 12 moles.

15. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el contacto inicial entre el ácido adípico, el diluyente, el catalizador y el amoníaco se realiza a temperaturas inferiores a la de la reacción, preferentemente entre 220 y 260°C.

20. 8. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la reacción se efectúa en un reactor tubular vertical, en el que se introducen por la base, en el mismo sentido, el ácido adípico, el diluyente, el catalizador y el amoníaco.

25. 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el caudal de amoníaco es, por lo menos, de 50 litros normales por hora y por centímetro cuadrado de sección del reactor, y preferentemente de 200 a 800 litros nor



males por hora y por centímetro cuadrado.

10. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el caudal de ácido adípico es de 0,1 a 2 kg/h y por litro de volumen del reactor.

5. 11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque los productos de la reacción se reutilizan en parte como diluyente en el procedimiento.

10. 12. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque de las dos fases que forman el producto de la reacción, la fase gaseosa se introduce de manera continua por la base de una columna rectificadora, de la que se retiran: por la cabeza, agua junto con los productos secundarios volátiles y el exceso de amoníaco; por una placa intermedia, el adiponitrilo técnicamente puro; y por la base, 15. una fracción que comprende adiponitrilo e intermediarios y que se utilizan como diluentes.

20. 13. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque de las dos fases que forman el producto de la reacción, la fase líquida se somete a un tratamiento destinado a recuperar los productos útiles que pueden volver a utilizarse, total o parcialmente, en el procedimiento.

14. Procedimiento continuo para la preparación de adiponitrilo.

= 26 =

313485



Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 26 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de los dibujos reglamentarios.

5.

Madrid, a 28 MAY. 1965

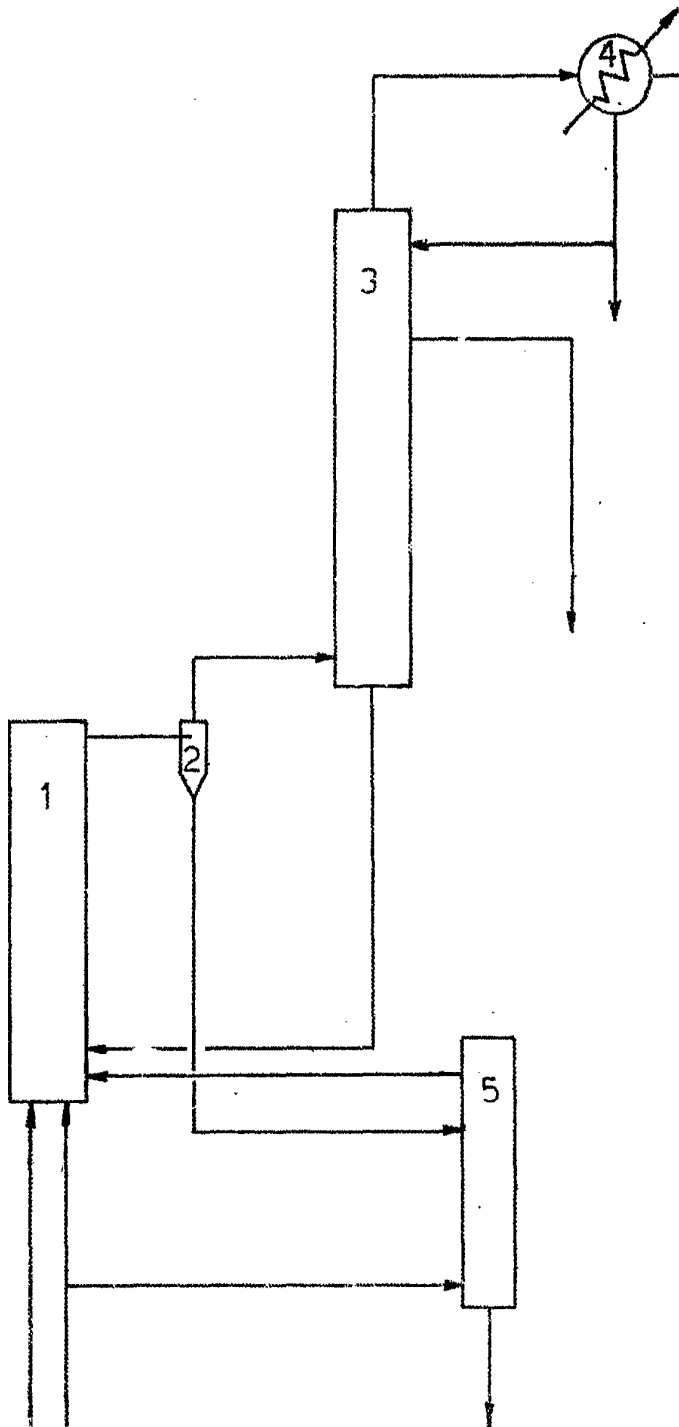
p.a.

JAIME ISERN

P. P.



R.931



26 JUN 1905

Madrid, Jaime Isern
P. P. *[Signature]*