

15 DIC. 1966



PATENTE DE INVENCION
=====

I.C.I. Case No. Z/Q/D.19836.

ICIENZ Case 272.

334545

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento y aparato para la hidrodimeri-
zación de nitrilos y esteres α , β , monocle-
fínicamente insaturados".

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES OF AUSTRALIA AND NEW
ZEALAND LIMITED, entidad australiana, residente
en: 1, Nicholson Street, Melbourne C.2., Victoria,
Australia.

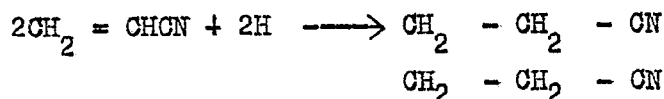
=====

5.

Esta invención se relaciona con procedimien-
to para la fabricación de dinitrilos y dicarboxilatos
y en particular con la hidrodimerización de acriloni-
trilo a adiponitrilo. La hidrodimerización de acriloni-
trilo a adiponitrilo de acuerdo con la ecuación es-



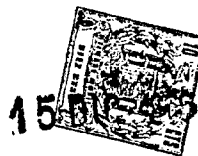
quemática:



5. ha sido descrita por Knunyants y Vyazankin (Boletín de la Academia de Ciencias de la U.R.S.S. 1957, pp. 238-240), que emplearon como agente reductor una amalgama de mercurio y un metal alcalino y ácido clorhídrico concentrado como medio que contenía al acrilonitrilo en solución diluida. Con este sistema se formó adiponitrilo, pero una gran proporción del acrilonitrilo fué convertida en propionitrilo, circunstancia que ha hecho antieconómico el procedimiento.
10. La patente holandesa número 65,04863 describe un procedimiento perfeccionado de dimerización reductiva de compuestos olefínicos seleccionados entre el grupo consistente en nitrilos alfa-beta monoclefínicos y ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos alfa-beta monoclefínicos, en el que la dimerización reductiva se lleva a cabo en un medio capaz de proporcionar hidrógeno reactivo mediante reacción de una amalgama metálica seleccionada entre el grupo consistente en amalgamas metálicas alcalinas y alcalinotérreas con el citado medio en presencia de, por lo menos, una sal capaz de formar cationes alquilados en dicho medio.
15. Las descripciones de las siguientes solicitudes son equivalentes a la patente holandesa antes mencionada: argentina número 193.612; patente belga número 662.661; francesa número 13.681; alemana occidental I27942 IVb/120; italiana número 3.672; japonesa número 22.362/65; india número 98.919; sueca número 4.820/65; suiza número 5.318/65; soviética número 1.037.488; británica número 14.325/65; estadounidense número 446.430 y canadiense número 926.949.
- 20.
- 25.
- 30.



- Otros procedimientos de hidrodimerización en cuya realización puede emplearse la presente invención, se describe en las memorias de las siguientes solicitudes: argentina número 197.588/65; australiana número 66.520/65; belga número 20.727/65; canadiense número 945.606/65; francesa número 39.598/65; alemana número I 29.416/65; holandesa número 65,15216; india número 102.573/65; italiana número 11.499/65; japonesa número 71.811/65; sueca número 15.110/65; suiza número 16.090/65; británicas números 47.783/64;
5. 18.734/65 y 32.700/65; estadounidense número 507.528/65; soviética número 1.044.428/65 y sudafricana número 908/66; argentina número 202.989/66; australiana número 11.283/66; belga número 33.737/66; canadiense número 970.558/66; francesa número 77.510/66; alemana I 31.851/66; holandesa número 66,13474; india número 107.105/66; italiana número 22.812/66; japonesa número 62.833/66; sudafricana número 5.762/66; sueca número 12.849/66; suiza número 13.828/66; británicas números 40.737/65, 1621/66, 23.153/66 y 33.956/66; estadounidense número 579.885/66 y soviética número 1.103.106/66
10. En estos procedimientos anteriores se usan aditivos, por ejemplo cationes alquilados o sulfóxidos o sulfanas, para disminuir la indeseada hidrogenación completa del monómero. Aunque el beneficio del aditivo (disminución parcial de la hidrogenación completa) aparece ya a concentraciones bastante bajas, una máxima disminución, particularmente en sistemas que comprendan un 50 % ó más, p/p, de agua, ocurre sólo a concentraciones sustanciales; la disminución máxima efectiva de la hidrogenación varía, naturalmente, con el aditivo, el monómero usado y las condiciones de reacción.
15. En general, se requiere una maximización de la reacción de
- 20.
- 25.
- 30.



- dimerización y por consiguiente unas proporciones bastante elevadas de aditivo, particularmente cuando el medio de reacción es predominantemente acuoso. Una desventaja del uso de aditivos es la de que éstos han de ser separados, naturalmente, del producto de la reacción mediante un procedimiento aparte, tal como destilación o extracción con disolventes. Otra desventaja del uso de elevadas concentraciones de aditivos es su primer costo y el costo de reposición de reactivo, que aumenta, por lo menos en cierto grado, al incrementarse la cantidad total de aditivo empleada. Otra desventaja de los procedimientos del arte anterior es la formación de otros subproductos indeseados, tales como trímeros y tetrameros de acrilonitrilo y, a bajas concentraciones en iones de hidrógeno, es decir a un pH superior a 9,5; la producción de la reacción de cianoetilación.

- Otra desventaja asociada al uso de amalgama en la reacción de hidrodimerización consiste en que, para un uso a gran escala, la velocidad de reacción es todavía relativamente lenta, por ejemplo en un sistema predominantemente acuoso del orden de 0,001 a 0,0035 kg-moles de monómero convertido en adiponitrilo/m² de superficie de amalgama/hora. Aun cuando se suponga un potencial externo relativamente elevado (por ejemplo de 17 a 19 v), al electrodo de mercurio, como por ejemplo en el caso de la patente estadounidense número 3.193.481, de Monsanto, las densidades de corrientes conseguidas, por ejemplo en los ejemplos 1 a 5, son equivalentes a 5,5-6,2 A/dm², es decir con un rendimiento del 75 %, la velocidad de reacción es del orden de 0,015 a 0,017 Kg-moles de monómero convertido en adiponitrilo/m²



de superficie de amalgama/hora. Para llevar a cabo tales procedimientos a escala industrial se requieren cantidades muy grandes de mercurio y reactores de gran superficie y el capital y costos de explotación correspondientes son con-
siderables.

5.

Si se emplea amalgama sin un circuito eléctrico externo, la denudación de amalgama en mercurio a escala técnica en medios no ácidos es una reacción relativamente lenta y deficientemente reproducible; aunque puede acele-

10.

rarse y controlarse mediante la agregación de aditivos favorecedores de la reacción, tales como las sales amónicas cuaternarias definidas en nuestras solicitudes relacionadas antes mencionadas, las velocidades de reacción resultantes, conseguidas, son todavía sólo del orden de 0,005

15.

Kg-moles de monómero convertido en adiponitrilo/m² de super-ficie de amalgama/hora. Unas elevadas conversiones superiores al 94 % del sodio en la amalgama son difíciles de conseguir a escala técnica sin un excesivo tiempo de permanen-

20.

cia; por consiguiente, han de afrontarse una incompleta de-nudación con el correspondiente inconveniente en la elaboración y recirculaciones y pérdidas ó, como alternativa, un tiempo de permanencia, un tamaño de reactor y un volúmen de mercurio excesivos. El preciso mecanismo de la reac-

25.

ción global y la función del aditivo en la aceleración de de deseada reacción, no se comprenden por completo ni tampoco es claro cuál de las operaciones sucesivas en la reac-ción es la determinadora de la velocidad. La complejidad de los factores que determinan la velocidad de reacción es evidente incluso en el más simple caso de denudación, la

30.

denudación de sodio de amalgama mediante extracción con agua



en ausencia de una reacción orgánica secundaria; esta reacción progresa sólo lentamente, a menos que se dispongan especiales denudadores, electrodos de grafito ó potenciales externos; un mero incremento en la agitación no produce unos correspondientes incrementos en la velocidad de la denudación.

Hemos descubierto ahora que, en la citada reacción de hidrodimerización en medios acuosos, la indeseada hidrogenación completa puede suprimirse con cantidades de aditivo sustancialmente menores si la fase de la amalgama y la fase que contiene a los reactivos son mantenidas en un estado de movimiento turbulento. Además, hemos observado que la formación de subproductos indeseados, tales como oligómeros de acrilonitrilo ó dicianoetil éter, puede evitarse, pudiéndose además reducir la producción de bloqueamientos en el reactor por subproductos sólidos y, lo que es más importante, pueden conseguirse bajo estas condiciones unas velocidades de reacción muy incrementadas y una conversión virtualmente completa del sodio. Por consiguiente, pueden emplearse unos reactores más pequeños.

En consecuencia, proporcionamos un procedimiento para la dimerización reductiva de nitrilos o ésteres alfa-beta monocolefinicamente insaturados, cuyo procedimiento comprende la dimerización reductiva del nitrilo o éster insaturados en un medio capaz de proporcionar hidrógeno reactivo mediante reacción de una amalgama metálica seleccionada entre el grupo consistente en amalgamas metálicas alcalinas y alcalinotérreas, con el citado medio en presencia de un aditivo, por lo menos, que favorezca la reacción de hidrodimerización, caracterizado porque la fase de amalgama



15 DIC. 1936

y la fase que contiene al monómero son mantenidas en movimiento turbulento.

Cuando la turbulencia se efectúa en un reactor con agitación puede definirse en términos de números Reynolds.

5. La definición del número Reynolds se dá en libros de texto de ingeniería química, por ejemplo Perry, IV Edición, Sección 19.9; las condiciones de diseño del reactor y del agitador, bajo las cuales la turbulencia en un reactor es equivalente al número Reynolds, y es definida por él, a la circunferencia del agitador, se conocen también por los libros de texto de ingeniería química, por ejemplo "Agitador Selection and Design", Engineering Equipment Users' Association Hand-Book nº 9, Constable and Co. Ltd., Londres, 1962, páginas 5-8.
10. Una definición variante de turbulencia puede derivar del concepto de velocidad de disipación de energía expresado en números de onda (cm^{-1}). Esta definición es aplicable tanto a turbulencia en un reactor con agitación como a turbulencia producida en una "capa de amalgama fluidificada" como se describe más adelante, pasando la fase (o fases) que contiene al monómero a través de la capa de amalgama. El concepto de disipación de energía proporciona así una definición más amplia del fenómeno de turbulencia subyacente, en el caso de turbulencia de la fase monómera, es convertible en número Reynolds. La intensidad de la turbulencia se define por el número de onda de disipación de energía K_d , en cm^{-1} , que matemáticamente determina el punto en que las fuerzas viscosas dominan sobre las fuerzas de inercia de un fluido en turbulenta circulación. K_d puede calcularse a partir de la expresión:
15. 20. 25. 30.

$$K_d = \left\{ \frac{3 \delta 2}{8 \nu 3} \right\}^{\frac{1}{4}} \text{cm}^{-1}$$



15 DIC. 1955

dada por G.K. Batchelor, "Homogeneous Turbulence", Cambridge University Press, 1953, página 130, en cuya expresión:

5. ζ = constante universal, indicada por Batchelor como de $0,45 \pm 0,05$; a efectos de definición aquí, se usa 0,45;

ε = nivel de disipación de energía por unidad de masa de fluido turbulento ($\text{cm}^2/\text{seg.}^3$);

ν = viscosidad cinemática del fluido turbulento ($\text{cm}^2/\text{segundo}$).

10. En un recipiente con agitación, el nivel de disipación de energía es dado por la energía disipada por el impulsor, que puede calcularse a partir de las curvas de los Números de Energía, véase Perry IV, "Engineers' Handbook", Section 19.15. El parámetro de longitud requerido es la longitud del medio que genera turbulencia, el agitador ó paleta en este caso.

15. En una "capa fluidificada" tal como se define más adelante, el nivel de disipación de energía se calcula por la energía requerida para forzar la fase (o fases) fluidificadora a través de la fase de amalgama y a través de la placa distribuidora.

20. En una "capa fluidificada" el número Reynolds para la fase (o fases) fluidificadora se calcula mediante la siguiente expresión:

25.

$$Re = \frac{vd}{\nu}$$

en la que v = velocidad media de la fase (o fases) fluidificadora a través de los orificios de la placa distribuidora;

30.

d = diámetro hidráulico de los orificios de la



placa distribuidora =

$$4 \times \text{área total orificio}$$

Longitud periférica total de los orificios

ν = viscosidad cinemática de la fase (o fases)

5. fluidificadora.

En el caso de la fase fluidificadora, que contiene al monómero en reacción, por ejemplo acrilonitrilo, la energía de turbulencia disipada por la fase fluidificadora se considera igual a la energía cedida por la caída de presión del fluido a través de la placa distribuidora.

10. La energía de turbulencia disipada por la fase de la amalgama se considera igual a la energía requerida para formar la fase (o fases) fluidificadora a través de la fase de amalgama. El volumen y propiedades físicas requeridos para

15. calcular los números de onda de disipación de energía dentro de estas dos regiones se consideran como las propiedades físicas y volúmenes de cada fase separada dentro del reactor.

20. Se entiende que el cálculo del número Reynolds y del número de onda de disipación de energía, y su interconversión, se basa en suposiciones y aproximaciones simplificadoras; no obstante, bastan para definir el grado de turbulencia requerido para esta invención.

25. Por movimiento turbulento queremos indicar que el número de onda de disipación de energía de la fase de amalgama es superior a 100 cm^{-1} , preferiblemente superior a 400 cm^{-1} y más preferiblemente superior a 600 cm^{-1} ; expresado en el término alternativo del número Reynolds (reactor agitado), éstos límites corresponden a unas cifras

30. de 10.000, preferiblemente 60.000 y más preferiblemente 100.000, respectivamente.



Es preferible que la fase (o fases) que contiene al monómero se encuentre también en movimiento turbulento. En el caso de un reactor con agitación, la turbulencia de la fase monómera es dada por un número Reynolds superior a 10.000. En el caso de una "capa fluidificada" tal como se define más adelante, la turbulencia de la fase monómera se caracteriza por un número de onda superior a 80 cm^{-1} y más preferiblemente por un número de onda superior a 170 cm^{-1} ; los números Reynolds correspondientes a este último valor serán superiores a 1.000.

Unas adecuadas combinaciones de grado de agitación en las dos fases de acuerdo con nuestra invención son, por ejemplo:

15.

Número Reynolds en:	
Fase amalgama	Fase que contiene monómero
100.000	1.000 "Capa fluidificada"
60.000	3.000 " "
10.000	10.000 (Reactor con agitación).

20.

25.

30.

La turbulencia puede realizarse por una serie de métodos; uno de ellos consiste en proporcionar una intensa agitación en la región de íntimo contacto entre la fase de amalgama y la fase que contiene al monómero; un agitador situado en la interfase, ó agitadores separados en una y otra fase, pueden utilizarse, discrecionalmente con deflectores. Otro método comprende la agitación de las dos fases mediante mezclado de chorros, ya sea inyectando uno ó mas chorros de amalgama en la fase que contiene al monómero ó, preferiblemente, inyectando una o más corrientes de



15 DIC 1966

la fase que contiene al monómero en la fase de la amalgama. Otro método comprende el paso de la fase acuosa ascendentemente a través de una columna con tapa de burbujas o con bandejas de criba, que contiene una capa de amalgama en ca
5. da bandeja.

Aunque una agitación turbulenta produce unos resultados perfeccionados, tiene sin embargo la desventaja de que se requiere una considerable profundidad de mercurio, por lo menos del orden de varias pulgadas, para efectuar
10. la agitación. Por consiguiente, en el caso de un sistema predominantemente acuoso a escala técnica, una versión práctica implicaría todavía unas sustanciales cantidades de mercurio; así, por ejemplo, a la rápida velocidad de reacción de 3,75 Kg-moles de acrilonitrilo convertido en adiponitrilo
15. lo/m² de superficie de amalgama/hora y una producción del 85 % de adiponitrilo, se requerirían aproximadamente 7 reactores de tanque agitados de cuatro pies de diámetro, provistos de una masa de mercurio de un pie de profundidad y conteniendo un total de 33.750 Kgs. de mercurio, a un costo co
20. rriente de 45.560.000 ptas. para producir 10.000 toneladas p.a. de adiponitrilo. En otras palabras, el nivel de producción por unidad de masa de mercurio usado en el procedimiento es todavía inferior al ideal.

Hemos descubierto ahora que puede obtenerse una
25. rápida velocidad de reacción por unidad de volumen del reactor y por unidad de masa de amalgama, así como una elevada producción del hidrodímero, con unas cantidades relativamente pequeñas de amalgama, en lo que, en una ligera modifi
30. cación del término convencional, por conveniencia, se denomina a lo largo de esta descripción una "capa fluidificada".



- En consecuencia, un método particularmente preferido de realización de nuestro procedimiento comprende el mantenimiento de la amalgama en mezcla íntima con la fase que contiene al monómero en una "capa fluidificada", la reacción de la amalgama y la separación de la amalgama reaccionada de la fase que contiene al monómero. Por el término "capa fluidificada" queremos indicar que el límite más bajo de fluidificación de la fase de amalgama se caracteriza por una densidad volumétrica de las fases íntimamente mezcladas de un 5 % menor que la correspondiente a la amalgama y el líquido superior es el estado en que esencialmente la totalidad de la amalgama en reacción es dispersada en forma de gotas desmenuzadas en la fase que contiene al monómero. Como variante, la densidad volumétrica de la "capa fluidificada" puede caracterizarse por un término más conveniente, la fracción volumétrica, es decir el volumen de la fase de la amalgama en la capa, expresado como porcentaje del volumen de la "capa fluidificada". Un nivel preferido de fluidificación es dado cuando la "capa fluidificada" consta entre el 90 % y el 10 % v/v de amalgama. Más preferiblemente, la "capa fluidificada" comprende entre el 65 y el 20 % y más preferiblemente entre el 65 y el 40 % en volumen de amalgama, siendo el resto las otras fases, es decir la fase (o fases) que contiene al monómero y cualesquiera otras fases presente, tales como por ejemplo dióxido de carbono gaseoso o bicarbonato sódico sólido. Las preferidas condiciones definidas por el 65 al 20 % v/v de amalgama en la capa, se refieren más adelante por conveniencia como "capa fluidificada densa", en la que la amalgama no es desintegrada en gotas desmenuzadas, sino que per-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- manece como fluido esencialmente coherente y físicamente interconectado, en el que los vacíos formados por las otras fases fluctúan rápidamente y pasan a través de la amalgama. En una operación práctica, el volumen superior y por consiguiente el volumen total de la "capa fluidificada densa" sobre la que se basa la anterior definición, es bastante bien definida visualmente, aunque en ocasiones puede hallarse presente por encima de la capa una estrecha zona intermedia de gotas desmenuzadas de amalgama gastada dispersa en la fase (ó fases) fluidificadoras; al definir el volumen de la "capa fluidificada densa", excluimos esta fase intermedia. En la práctica, puede conseguirse un corte conveniente de la "capa fluidificada densa" estableciendo una sección ensanchada en el reactor por encima de la capa densa en la que la velocidad de flujo es reducida y en cuyo fondo termina la "capa fluidificada densa".
- 5.
- 10.
- 15.

- Un beneficio de la realización de nuestro procedimiento en una fase de amalgama continua, por debajo del límite en que ocurre una completa dispersión de la amalgama gastada en gotas separadas y desmenuzadas, por ejemplo como "capa fluidificada densa", es el de que bajo condiciones turbulentas tiene lugar un sustancial contramezclado de la amalgama y la concentración metálica alcalina en aquélla, por lo menos hasta una relación de 4 entre longitud del reactor y diámetro del mismo, es aceptablemente uniforme. Esto permite evitar una completa denudación y retener un residuo cuidadosamente controlado de metal alcalino (o alcalinotérreo) en la amalgama, por ejemplo tan sólo el 0,01 % ó incluso el 0,0001 % p/p. Sorprendentemente, hemos observado que bajo nuestras condiciones de reacción, particular
- 20.
- 25.
- 30.



15 DIC. 1950

- mente en presencia de aditivos cuaternarios de elevada acción superficial y sustancias orgánicas, gotas de mercurio puro finamente dispersas no se funden fácilmente sino que pueden formar emulsiones extremadamente tenaces que son difíciles de separar de la fase orgánica acuosa y que pueden dar lugar a sustanciales pérdidas de mercurio. Aunque no deseamos limitarnos por ninguna teoría, consideramos que la reactividad del residuo metálico alcalino en la amalgama casi gastada, con el monómero circundante en el medio, interrumpe las capas simples ó dobles de películas orgánicas y/o acuosas alrededor de mercurio puro que parecen estabilizar las indeseadas dispersiones de mercurio.
5. 10.

- Se conocen en el arte medios para mezclar íntimamente la fase de amalgama y la segunda fase, por ejemplo una o más toberas, pesas pulverizadoras, tuberías distribuidoras provistas de orificios ó placas distribuidoras.
- 15.

- Un preferido procedimiento de producción de la "capa fluidificada" de acuerdo con nuestra invención comprende la introducción de la fase de amalgama en un reactor y su aplicación sobre una placa distribuidora, por lo menos, extendida a través de dicho reactor de manera que se forme una capa de amalgama, pasándose simultáneamente una corriente ascendente de una segunda fase que contiene al monómero, discrecionalmente junto con cualquiera fase gaseosa, por ejemplo dióxido de carbono, a través de uno ó más orificios de dicha placa distribuidora, a una velocidad tal que la segunda fase mencionada, discrecionalmente ayudada por la fase gaseosa, agite y fluidifique a la fase de amalgama, separándose luego las fases después de su intersección.
20. 25. 30.
- Después de la denudación, la amalgama gastada puede retirarse



- se mediante flujo aguas arriba, por ejemplo mediante arrastre en la segunda fase, y separarse de la misma por medio de un ciclón líquido; como variante y preferiblemente, el reactor estará provisto de una sección cilíndrica ensanchada que se extiende por encima del extremo superior de la
5. "capa fluidificada densa" y, en el punto de transición entre las secciones estrecha y ancha, estará provisto de medios de rebosamiento tales como una tubería de drenaje ó vertedor sobre el que fluye la amalgama gastada y desde el
10. que puede llevarse de nuevo al electrolizador.

- El ensanchamiento del reactor proporciona un método conveniente de reducción de la velocidad de flujo y por consiguiente de reducción al mínimo en el arrastre de toda amalgama gastada y dispersa. Discrecionalmente, puede añadirse un ciclón líquido aguas arriba para separar
15. cualquier amalgama gastada y arrastrada residual. La amalgama reaccionada puede dejarse también fluir a través de los orificios de la placa distribuidora a una velocidad controlada, recogándose luego en el fondo del reactor.

20. Proporcionamos también un aparato para el procedimiento anteriormente descrito, cuyo aparato comprende un reactor cerrado, medios para introducir amalgama en dicho reactor, una placa distribuidora extendida a través del citado reactor y provista de uno o más orificios, medios para introducir la fase que contiene al monómero a través de dichos orificios en el citado reactor y ascendentemente a través de este último a una velocidad suficiente para proporcionar la fluidificación de la capa de amalgama, como
25. anteriormente se define. Además pueden proporcionarse medios para separar la fase de amalgama de las fases líquidas
- 30.



fluidificadoras después de la interacción con la capa fluidificadora, tal como un ciclón.

- Una versión de la operación y aparato de capa fluidificadora según esta invención se representa en los dibujos adjuntos, en los cuales la figura 1 es una sección transversal esquemática en alzado lateral a través del aparato; las figuras 2 y 3 son plantas esquemáticas de los elementos 6 y 3; y la figura 4 es un diagrama de operaciones sucesivas. La figura 5 es una vista lateral en perspectiva, preparada a partir de una fotografía, de la "capa fluidificada densa" tal como anteriormente se define, el vertedor y el espacio de desacoplamiento (vista parcial). En la figura 1, se admite una corriente de amalgama 1 en la capa a través de la tubería 2 y fluye hasta la placa distribuidora superior 3. La segunda fase orgánica, ó acuosa, que contiene al monómero, es bombeada al reactor cilíndrico 4 a través de la tubería 5, y fluye hasta la sección anular del reactor 4 a través de dos placas distribuidoras 6 y 3. En la placa 3 se forma la capa de fluido denso 7. Los elementos 6 y 3 se muestran en planta en las figuras 2 y 3 respectivamente; la placa distribuidora inferior 6 está diseñada para controlar el flujo de la segunda fase; la placa distribuidora superior tiene unos finos orificios destinados a conseguir la velocidad de flujo de la segunda fase requerida para la "fluidificación" de la amalgama y al mismo tiempo controlar, minimizar ó evitar, según se desee, el flujo descendente (contraflujo) de amalgama a través de los orificios. Se conocen en el arte datos sobre diseño a este respecto y/o pueden hallarse empíricamente para cada reactor. En la sección más ancha 8 del reactor, que actúa como espacio de de-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

15 DIC 1968

sacoplamiento, se reduce la velocidad de flujo y termina la capa densa. La posición de la placa distribuidora 3 puede ajustarse desplazando el conducto de alimentación 2 hacia arriba ó hacia abajo y ésto, junto con el control de las velocidades de flujo de las fases flúidas, permite la regulación de la profundidad de la capa densa. El volumen del mercurio esencialmente denudado fluye luego por el vertedor 9 al canal 10 y a través del conducto 11 y un luten igualador de presión, no mostrado, pasa de nuevo al electrolizador para su nuevo amalgamado. El aspecto físico de la "capa fluidificadora densa" 7 se indica en la figura 5.

El espacio de desacoplamiento 8 permite una suficiente reducción en la velocidad de flujo para separar la mayor parte de la amalgama gastada y arrastrada. La segunda fase, que consiste ordinariamente en un líquido acuoso que contiene bicarbonato sódico, materiales orgánicos ó disolventes y algo de mercurio residual arrastrado, pasa luego a un hidrociclón 12, que separa todo el mercurio residual arrastrado a través de la tubería vertical 13 y fluye luego a través de la tubería 14 hasta el sistema de elaboración y recirculación de producto. Toda amalgama que pueda caer de nuevo a través de las placas distribuidoras es recogida en la base del reactor y retirada a través de la tubería 15 y de un luten igualador, no mostrado, pasando de nuevo al sistema de regeneración de amalgama.

La figura 4 muestra la disposición del aparato usado para la hidrodimerización continua de acrilonitrilo en un sistema de reacción predominantemente acuoso que comprende, en equilibrio, una fase acuosa, una pequeña cantidad de una fase orgánica (por ejemplo del 3 al 10 % p/p de la



- fase acuosa) y amalgama. El reactor fluidificado de la figura 1 se representa por A. Se admite amalgama en el mismo a través del conducto L y la fase acuosa se introduce a través de la corriente medida y controlada K. El dióxido de carbono necesario para el control del pH y la neutralización del sodio, se inyecta en el conducto K a través del conducto P provisto de un medidor de flujo.
5. A través de los tanques de cabeza R y J se admiten en la corriente K una solución acuosa de sal amónica cuaternaria y acrilonitrilo de compensación. El mercurio esencialmente denudado es reciclado al sistema de regeneración de amalgama, no mostrado, a través del conducto M, al que van también la amalgama gastada, retirada en el hidrociclón B, y cualesquiera residuos del reactor A, a través de los conductos V, W y X, respectivamente. C representa la bomba D de reciclo de alimentación de almacenamiento y H es el cambiador de calor que regula la temperatura en el reactor. El producto de reacción es retirado continuamente como corriente S a través del separador F, donde es dividida en
10. una corriente O de fase orgánica y una suspensión acuosa Q que es llevada a la centrifugadora E. Se filtra bicarbonato sódico N del sistema en la centrifugadora E y el líquido acuoso que contiene algún material orgánico disuelto y bicarbonato sódico es reciclado al proceso a través
15. del tanque de cabeza G. La corriente S de purga de producto sirve también de medio de control de la concentración de suspensión. La corriente en circulación U a través del cambiador de calor H sirve para controlar las velocidades de flujo, la fluidificación, la dispersión de bicarbonato sódico sólido y la temperatura de reacción. Cuando se usa
- 20.
- 25.
- 30.

15 DIC 1958

- un sistema predominantemente orgánico, en el que no hay ninguna fase acuosa separada, el modo de operación es similar, pero se omite el separador F; se filtra bicarbonato sódico de la corriente S de producto de reacción en la cantrifuga
5. dora E y el hidrodímero producido es separado luego del monómero sin reaccionar, disolvente y aditivo de hidrodimerización mediante destilación ó extracción o una combinación de destilaciones y extracciones, de manera evidente para los expertos en el arte.
10. El beneficio de nuestro modo de operación en movimiento turbulento, preferiblemente en una "capa fluidificada" es generalmente aplicable a los procedimientos de hidrodimerización de ésteres y nitrilos monoclefinicamente insaturados, usando sistemas de reducción de amalgama y especialmente
15. a los procedimientos que constituyen el tema de la solicitudes de patente anteriormente mencionadas.
- Por aditivos que favorecen la reacción de hidrodimemerización, queremos indicar especialmente las sales capaces de formar cationes alquilados en el medio, cuyas sales se describen en la solicitud de patente holandesa publicada y aludida anteriormente, concretamente cationes amónicos, fosfónicos ó sulfónicos, tales como las sales tetraalquilamónicas, sales tetraalquillfosfónicas, sales trialquilsulfónicas y, además, ciertos aditivos disolventes apróticos polares, por ejemplo sulfolano, dimetil sulfóxido, formamida, dimetil formamida y dimetil acetamida. Los aditivos preferidos para los medios predominantemente acuosos son las sales ónicas totalmente alquiladas antes mencionadas y, entre ellas, particularmente los compuestos amónicos cuaternarios
20. de fórmula $R^I R^{II} R^{III} R^{IV} NX$, en la que R^I es seleccionado en
- 25.
- 30.

15 DIC 1966

- tre el grupo consistente en metilo, etilo, isopropilo, n-propilo e isobutilo, R^{III} es alquilo, incluyendo cicloalquilo, R^{IV} es alquilo y X es un anión, y en la que, discrecionalmente, R^{II} R^{III} y R^{IV} pueden estar ligados directamente ó, discrecionalmente, a través de otro átomo seleccionado entre el grupo consistente en nitrógeno, oxígeno y azufre, para formar un anillo monocíclico ó bicíclico no aromático. Preferiblemente, por lo menos uno de los alquilos R^{III} y R^{IV} tiene más de 12 átomos de carbono en la
5. cadena; el aditivo más preferido en medios que contengan más del 50 % de agua es el bromuro trimetilcetilamónico. Las condiciones de reacción de cada reactivo son como se describen en las solicitudes antes mencionadas, con la excepción de que la fase de amalgama y la fase que contiene
10. al monómero son turbulentamente agitadas.
15. Los aditivos preferidos en medios que comprendan más del 50 % de disolventes apróticos polares, son las sales tetraalquilamónicas, particularmente las sales tetraetilamónicas, tetraetilamónicas y trimetiletilamónicas, por
20. ejemplo los haluros, especialmente los cloruros.
- A lo largo de esta descripción, las composiciones del medio de reacción, salvo indicación en contrario, se dan en peso con exclusión de la fase de amalgama.
- Por los ejemplos 24 a 31 es evidente que en medios predominantemente acuosos unas concentraciones en sal
25. amónica cuaternaria tan bajas como del 0,1 % p/v de la mezcla de reacción, consiguen unas elevadas velocidades de reacción y la represión de la indeseada reacción secundaria; se obtiene una sustancial represión al 0,5 % p/p. Se han
30. obtenido con otros aditivos de este tipo reducciones simi-

lares en la cantidad de aditivo necesaria para una determinada producción de adiponitrilo bajo condiciones de flujo turbulento en ambas fases; sin embargo, el grado en que la indeseada completa hidrogenación puede suprimirse varía en

5. cierto modo con el tipo de aditivo y otras condiciones de reacción.

Quando se usa un medio que comprende más del 50 % de disolvente aprótico polar, las condiciones preferidas son de nuevo las ya descritas a propósito de este medio particular en la solicitud de patente británica número 1621/66 y sus equivalentes de cualquier otro punto, que se han identificado anteriormente. Así, un procedimiento preferido comprende la dimerización reductiva de un nitrilo o éster alfa-beta olefinicamente insaturado, causando la interacción

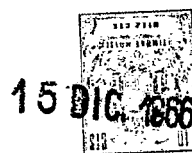
10. de una amalgama metálica alcalina con un medio de reacción homogéneo que comprenda al nitrilo ó éster alfa-beta insaturado, una fuente de protones tal como agua ó alcohol metilo o etilo, una sal amónica cuaternaria que tenga radicales de carácter alifático ligados al átomo de nitrógeno y un disolvente orgánico polar que no sea reactivo en el medio de reacción y respecto a la amalgama y cuyo medio de reacción tenga un pH aparente de 7 a 11,5 y contenga una proporción de nitrilo o éster alfa-beta insaturado, del orden de 2,5 al

15. 20 % molar, una proporción de una fuente de protones del orden del 1 al 30 % molar y una proporción de sal amónica cuaternaria superior al 0,2 % molar y preferiblemente no superior al 8 % molar, consistiendo el resto esencialmente en disolvente orgánico polar, caracterizado porque la amalgama es mantenida en íntima mezcla con la fase que contiene al

20. monómero y porque el grado de fluidificación turbulenta de

25.

30.



la amalgama es como anteriormente se define.

- El medio capaz de formar hidrógeno con una amalgama metálica alcalina, cuyo medio contiene el monómero, es preferiblemente agua; sin embargo, los alcoholes, por ejemplo el metanol, etanol o ciclohexanol, pueden sustituir parcial ó totalmente al agua en hidrodimerizaciones de amalgamas. Adecuados disolventes son, por ejemplo, la acetona, acetonitrilo, adiponitrilo, formamida, dimetilformamida, dimetil sulfóxido, dietilformamida, dietilacetamida, dioxano y tetrahydrofurano. Los disolventes apróticos más preferidos son el acetonitrilo y el adiponitrilo. La cantidad de agua puede variar también dentro de amplios límites y en general no es estrechamente crítica; en sistemas predominantemente acuosos, los valores descritos en la solicitud de patente holandesa antes mencionada y en sus equivalentes de otras partes, pueden usarse, por ejemplo de 1 a 80 moles de agua por mol de monómero; para los sistemas polares predominantemente apróticos de las solicitudes de patente del Reino Unido número 40.735/65, 1.621/66, 23.153/66 y 33.956/66 y sus equivalentes de otras partes, puede emplearse preferiblemente del 1 al 10 % en peso del medio de reacción (excluyendo a la amalgama).

- Los disolventes apróticos polares, por ejemplo dimetilformamida ó dimetilsulfóxido, son eficaces como agentes que favorecen las reacciones de hidrodimerización de amalgama incluso en ausencia de sales amónicas, fosfónicas ó sulfónicas. Nuestro procedimiento es igualmente aplicable bajo estas condiciones.

- Los beneficios de nuestra invención son más pronunciados bajo condiciones neutras a alcalinas. Por neutro

15 DIC 1966

a alcalino, queremos indicar un pH aparente no sustancialmente inferior a 7 y no más alcalino que el pH aparente al que ocurre la cianoetilación, es decir no superior a 11,5 y preferiblemente no superior a 9,5, aproximadamente.

5. También puede conseguirse en un medio ácido una disminución menor, pero todavía considerable, de la reacción que conduce al propionitrilo, como se ha descrito ya en nuestra anterior solicitud de patente australiana número 48.630/64.

10. A lo largo de esta descripción, el término pH se relaciona con el pH "aparente", es decir una determinada lectura sobre un medidor convencional de pH usando un electrodo de vidrio, porque no puede presumirse que en sistemas disolventes acuosos orgánicos o predominantemente orgánicos una determinada lectura en un equipo convencional de registro de pH ó un particular cambio de color en el caso de un

15. indicador químico, tenga precisamente la misma significación en términos de concentraciones de iones de hidrógeno que tendría en sistemas totalmente acuosos. No obstante, es conveniente considerar un pH efectivo inferior a 7 como
20. indicativo de unas condiciones ácidas y un pH efectivo superior a 11,5 como indicativo de unas condiciones fuertemente alcalinas, puesto que el comportamiento del acrilonitrilo ó del acrilato de metilo, por ejemplo, bajo tales condiciones, es compatible con el comportamiento esperado
25. en el mismo bajo condiciones adecuadamente consideradas como ácidas ó fuertemente alcalinas.

El pH puede mantenerse mediante la adición controlada de ácido, como se describe en las solicitudes anteriores ya citadas.

30. Un método conveniente y preferido de control del

15 DIC 1966

- pH aparente entre 7 y 9,5 es la adición de dióxido de carbono manteniendo en el recipiente de reacción una concentración adecuada del gas y favoreciendo la velocidad de solución del gas en el líquido de la reacción, por ejemplo mediante agitación del líquido. Es preferible una atmósfera de dióxido de carbono puro, porque evita las complicaciones resultantes de la recuperación de acrilonitrilo gaseoso de una gran corriente de gas inerte. No es conveniente una presión ligeramente superatmosférica, pero pueden emplearse presiones superiores e incluso reducidas. Mediante reacciones del hidróxido alcalino con el dióxido de carbono en presencia de agua en el medio de reacción, se forma y precipita el bicarbonato del metal alcalino. Convenientemente, puede separarse, por ejemplo mediante filtración intermitente ó por filtración continua, por ejemplo circulando parte de la mezcla de reacción a través de un filtro ó de un separador centrífugo, a fin de evitar la acumulación de una elevada concentración de sólidos.
5. En lugar de amalgamas metálicas alcalinas, es posible usar las amalgamas alcalinotérreas. Sin embargo, en la práctica comercial normal son preferibles las amalgamas potásicas y particularmente las sódicas, puesto que son fácilmente obtenibles con procedimientos a gran escala y los correspondientes subproductos de neutralización son de valor comercial.
10. El contenido de metal alcalino o alcalinotérreo en la alimentación de amalgama puede variar también dentro de amplios límites comprendidos entre el punto de saturación y unas concentraciones bastante bajas; un 0,3 % de Na p/p es una concentración adecuada.
15. En lugar de amalgamas metálicas alcalinas, es posible usar las amalgamas alcalinotérreas. Sin embargo, en la práctica comercial normal son preferibles las amalgamas potásicas y particularmente las sódicas, puesto que son fácilmente obtenibles con procedimientos a gran escala y los correspondientes subproductos de neutralización son de valor comercial.
20. El contenido de metal alcalino o alcalinotérreo en la alimentación de amalgama puede variar también dentro de amplios límites comprendidos entre el punto de saturación y unas concentraciones bastante bajas; un 0,3 % de Na p/p es una concentración adecuada.
25. En lugar de amalgamas metálicas alcalinas, es posible usar las amalgamas alcalinotérreas. Sin embargo, en la práctica comercial normal son preferibles las amalgamas potásicas y particularmente las sódicas, puesto que son fácilmente obtenibles con procedimientos a gran escala y los correspondientes subproductos de neutralización son de valor comercial.
30. El contenido de metal alcalino o alcalinotérreo en la alimentación de amalgama puede variar también dentro de amplios límites comprendidos entre el punto de saturación y unas concentraciones bastante bajas; un 0,3 % de Na p/p es una concentración adecuada.

15 DIC 1960



Las temperaturas ambientes comprendidas entre 0 y 60°C son adecuadas para la reacción y son preferidas las de 20 a 45°C, pero pueden emplearse tanto temperaturas inferiores como superiores.

5. Como en nuestro procedimiento, particularmente en la reacción de la "capa fluidificada", pueden conseguirse unas velocidades de reacción extremadamente elevadas por unidad de masa de mercurio y por unidad de volumen del reactor, hasta 100 veces más rápidas que las del arte anterior, y como la reacción global es exotérmica, han de disponerse ordinariamente medios para mantener el deseado nivel de temperatura. Un método conveniente consiste en circular la fase que contiene al monómero a través de un cambiador térmico. Como regla general, las velocidades de flujo requeridas para llevar a cabo la fluidificación de la amalgama son tales que se separe el calor de reacción como calor sensible en el efluente y pueda efectuarse un enfriamiento eficiente de manera conveniente a través de un cambiador de calor externo.
- 10.
- 15.
20. Como la formación de polímero es indeseada, nosotros preferimos además añadir en la práctica un adecuado inhibidor de la polimerización del tipo de vinilo. Adecuados inhibidores son los inhibidores de polimerización conocidos en la técnica de polimerización de monómeros de vinilo.
25. Un inhibidor preferido y particularmente adecuado es la N,N-dimetil-p-nitrosoanilina.

Nuestro procedimiento puede llevarse a cabo por cargas o de manera continua, pero sus ventajas se utilizan mejor en un reactor continuo, preferiblemente como queda dicho, en un reactor de "capa fluidificada" continua. La fa-

30.

15 DIC. 1966



- se de amalgama puede separarse convenientemente de la fase acuosa por medio de un hidrociclón. La amalgama gastada de nuestro procedimiento forma una superficie distinta que, debido a su elevada tensión superficial, dá lugar a escasas gotas arrastradas. Esto, combinado con la elevada gravedad específica de estas gotas, facilita particularmente su separación en un hidrociclón. La fase orgánica, cuando se forma como fase separada, la fase acuosa "orgánica" y la fase subproducto sólida son trabajadas mediante separación de las fases líquidas, por ejemplo mediante decantación, separación de sal sólida por filtración o centrifugación y destilación fraccionada ó extracción por disolvente de la fase de sal catiónica/hidrodimero/monómero acuoso mediante técnicas conocidas, recuperándose la materia prima sin reaccionar.
- 5.
- 10.
- 15.

- Quando el procedimiento se efectúa de manera continua usando dióxido de carbono como agente de neutralización, la precipitación del bicarbonato sódico ocurre en el reactor. La sal sólida puede coprecipitar algo de mercurio y luego puede requerirse una adicional operación de separación después de la filtración de la sal para recuperar el mercurio.
- 20.

- De acuerdo con otro aspecto de nuestro procedimiento, esta dificultad puede evitarse en un medio predominantemente acuoso enfriando la corriente de salida de la fase acuosa del reactor a una temperatura inferior a la de reacción, causando así la cristalización del bicarbonato sódico fuera del reactor y reduciéndose la concentración de bicarbonato sódico en la corriente de salida, separando bicarbonato sódico precipitado de la corriente, reciclando la co
- 25.
- 30.

15 DIC 1965

5. rriente filtrada al reactor, calentando la citada corriente filtrada a la temperatura de reacción, a la que se encuentra insaturada con relación al bicarbonato sódico y, durante su paso a través del reactor, disolviendo en ella bicarbonato sódico formado en la reacción de hidrodimerización. Mediante esta técnica puede evitarse la precipitación de bicarbonato sódico en presencia de mercurio ó reducirse la cantidad de cristales precipitados.

10. Por el término "nitrilo alfa,beta monocolefínicamente insaturado" a lo largo de esta descripción, nos referimos al propio acrilonitrilo y a sus homólogos que tengan por lo menos un sustitutivo alquilo que posea hasta 4 átomos de carbono, en los átomos de carbono alfa ó beta unidos por el doble enlace. Sin embargo, se sabe ya que en relación con la hidromerización los monocarboxilatos ó dicarboxilatos alfa,beta monocolefínicamente insaturados, por ejemplo los ésteres metilos ó etilos, son equivalentes a los correspondientes nitrilos. Por consiguiente, entra en nuestra invención el aplicar el procedimiento tal como queda descrito de manera análoga a la hidromerización de monocarboxilatos ó dicarboxilatos en dicarboxilatos ó tetracarboxilatos parafínicos.

15. Un beneficio de nuestra invención es la reducción de la cantidad de aditivo requerida. Esto permite la ciertas economías en el coste inicial y en el de reposición del aditivo; también facilita grandemente el trabajado de la mezcla de reacción, reduce el capital y el costo de explotación sobre el equipo de cristalización y/o destilación y/o extracción, facilitando además la integración de nuestro procedimiento con una existente célula de cloro y mercurio

25.

30.

15 DIC 1966

- en la que el mercurio puro ha de convertirse de nuevo en amalgama y en la que los requisitos sobre pureza del mercurio y ausencia de todo material superficialmente activo u orgánico son exigentes. Otra ventaja mayor es la velocidad grandemente incrementada de producción por unidad de mercurio y por unidad de volumen del espacio de reactor requerido para una planta determinada. Otra ventaja es la denudación de la amalgama al mínimo deseado de residuo metálico alcalino y la correspondiente mayor facilidad de operación en una elaboración simplificada de separación y de simple paso, y nueva utilización en células de mercurio. Otras características son la elevada producción de óxido obtenible, la represión de otras reacciones secundarias a bajas concentraciones de promotor de reacción y una elevada conversión de acrilonitrilo por paso.
- 5.
- 10.
- 15.

- Seguidamente se ilustra nuestra invención, sin limitación alguna, mediante los siguientes ejemplos. En ellos el efecto de la turbulencia sobre la conversión de sodio, como parámetro de la velocidad de reacción, se muestra en los ejemplos 1 a 21, 39 a 54 y 55 a 79. La perfeccionada producción de adiponitrilo y la represión de subproductos indeseados a inferiores concentraciones de compuestos amónicos cuaternarios se muestran en los ejemplos 22 y 23. Los ejemplos 32 a 35 inclusive muestran unas producciones consistentemente elevadas en una operación continua prolongada. Las elevadas velocidades de reacción por unidad de masa de mercurio usado y por volumen del reactor, la represión de subproductos indeseados a concentraciones extremadamente bajas de compuestos amónicos cuaternarios y el modo de operación en un reactor de capa flúida, se mues-
- 20.
- 25.
- 30.



- entre sí. Las palas del agitador de la fase acuosa tenían una anchura de 7,27 mm. y estaban verticalmente dispuestas. Se dispusieron en la pared del recipiente y en toda la profundidad de ambas fases, dos deflectores verticales de 12,7 mm. de anchura diametralmente colocados. Las secciones principales del reactor se atornillaron entre sí mediante barras. Se admitió amalgama fresca en el reactor a través de la pared de la base de acero dulce y se retiró amalgama gastada del fondo a través de una abertura taponada situada diametralmente frente a la entrada. Una tubería descendente de vidrio en el recipiente admitía la fase acuosa en el reactor y una salida de brazo lateral en la parte superior del reactor permitía la retirada de los productos.
5. Se introdujo amalgama sódica que contenía un 0,3 % p/p de sodio a razón de 85 ml/minuto y se mantuvo una masa de amalgama de 25,4 mm. de profundidad. A este elevado nivel de tratamiento de amalgama por unidad de volumen de la capa de la misma, pudieron conseguirse unas elevadas conversiones de sodio bajo condiciones turbulentas solamente.
10. La temperatura se controló a 40°C por medio de la camisa refrigerante. La fase acuosa se mantuvo a una concentración constante del 4% p/v de acrilonitrilo y del 6 % p/v de bromuro trimetilcetilamónico. Se añadió una cantidad pequeñísima de p-nitrosodimetilanilina al acrilonitrilo como estabilizador.
15. Se introdujo continuamente dióxido de carbono en el reactor en una cantidad superior a la requerida para convertir todo el sodio en bicarbonato sódico. Esto mantuvo la solución a un pH no superior a 8,5. En todos los experimentos, se alcanzó el grado deseado de agitación en una y otra fase caracterizado por el número Reynolds mediante ajuste
- 20.
- 25.
- 30.



separado de las velocidades de los agitadores. El grado de turbulencia para cada fase se indica en la tabla I.

En dicha Tabla I, se dan los resultados al 6 % p/v de bromuro amónico cuaternario para los ejemplos 1 a 12 inclusive. Se efectuaron tres series más de tres experimentos cada una, ejemplos 13 a 21, a concentraciones de 1,4; 14,2 y 20 % p/v del mismo compuesto amónico cuaternario y a las mismas velocidades de agitación que en los ejemplos 1, 4 y 10, respectivamente.

- 5.
10. En todos los experimentos 1 a 21 la relación entre adiponitrilo y propionitrilo fué superior a $(93 \pm 5) / (7 \pm 4)$, donde ± 5 y ± 4 son respectivamente el nivel de variación entre los experimentos y los errores analíticos, y la relación de masas entre los oligómeros totales (trímeros y tetrámeros) y adiponitrilo era inferior a 1/7. Las velocidades de conversión en los ejemplos 13 a 21 inclusive estaban incluidos dentro del ± 5 % de las correspondientes cifras indicadas en los ejemplos 1, 4 y 10, respectivamente.
- 15.

TABLA I

20. EFECTO DE LA TURBULENCIA EN CADA FASE

Ejemplo número.	Número Reynolds de la fase acuosa.	Número de onda de disipación de energía de la fase acuosa, cm^{-1} .	Número Reynolds fase amalgama.	Número onda de disipación energía fase amalgama, cm^{-1} .	Conversión sodio %
1	4730	43	92500	560	93,0
2	2150	24	92500	560	90,8
3	1075	14	92500	560	91,5
4	5160	46	60000	405	86,0
5	2150	24	60000	405	93,0
6	1075	14	60000	405	72,5
7	5160	46	25900	216	77,0
8	2150	24	25900	216	43,4
9	1075	14	25900	216	36,0
10	4730	43	5550	68	52,3
11	2150	24	5550	68	53,0
12	1075	14	5550	68	40,5

30.



EJEMPLOS 22 y 23

Estos ejemplos muestran el beneficio de una agitación turbulenta sobre la producción de adiponitrilo y la conversión de sodio cuando se usan bajas concentraciones en sales amónicas cuaternarias.

5.

EJEMPLO 22

10. Empleando el aparato del ejemplo 1, se recirculó un volumen total de 4 litros de solución reactiva a razón de 0,3 litros por minutos a través del reactor. Se introdujeron continuamente 85 ml por minuto de amalgama sódica a una concentración del 0,3 % p/p de sodio y se controló la temperatura a 40°C por medio de la camisa de agua. La concentración de acrilonitrilo se mantuvo en la fase acuosa al 2,0 % p/v mediante alimentación controlada de acrilonitrilo.
15. El monómero se estabilizó mediante una pequeña cantidad de p-nitrosodimetilanilina. Se introdujo continuamente dióxido de carbono en el reactor en una cantidad superior a la requerida para convertir la totalidad del sodio en bicarbonato sódico. Esto mantuvo el pH de la solución en 8,5 aproximadamente.
20. Se agitó la fase acuosa para obtener un número Reynolds de 5.200 aproximadamente en el extremo de la pala del agitador, mientras que el número Reynolds en la fase amalgama era de 185.000. La concentración media de bromuro trimetilcetilamónico en la fase acuosa al 2,3 % p/v se mantuvo a este nivel mediante una adición continua. Se obtuvo aproximadamente 0,45 Kgs. de producto orgánico y análisis cromatográficos líquidos y gaseosos, así como convencionales, combinados, mostraron que contenía un 85,0 % p/p de adiponitrilo, un 7,1 % p/p de propionitrilo y un 7,9 % p/p de oligómeros de acrilonitrilo.
- 25.
- 30.

15 DIC. 1955



La conversión de sodio fué del 98,7 %. Tras la absorción de los gases de ventilación del reactor en un ab sorbedor de sosa cáustica, no se desprendió ningún gas del último burbujeador, es decir no se formó ningún hidrógeno.

5. EJEMPLO 23

Se repitieron las condiciones del ejemplo 22, con la excepción de que en este experimento no hubo ninguna agitación de la fase de amalgama.

10. Análisis combinados cromatográficos gaseosos y líquidos y convencionales del producto formado indicaron una distribución del producto como sigue: 57,0 % p/p de adiponitrilo, 38,6 % p/p de propionitrilo, 4,4 % p/p de oligómero y 32,2 % p/p de conversión de sodio.

EJEMPLOS 24 a 31

15. Estos ejemplos muestran el efecto de la reducción de la concentración en sales amónicas cuaternarias cuando se emplea una "capa fluidificada densa",

20. El aparato descrito en la memoria presente é ilus trado por las figuras 1, 2, 3, 4 y 5, se utilizó bajo las siguientes condiciones:

25. Se ajustó la velocidad de flujo de la fase acuosa a través del reactor 4 (figura 1) para proporcionar una capa cilíndrica de amalgama densa de 25,4 mm. de profundidad y 25,4 mm. de diámetro. El calor de reacción se separó por medio del cambiador de calor H (figura 4) en el cir cuito de reciclo U (figura 4) y la temperatura de reacción se controló a 40°C, medida en el espacio de desacopla miento (elemento 8 de la figura 1). Se ajustó la velocidad de flujo de la amalgama en 85 ml por minuto de amalgama

30. sódica al 0,3 % p/p de sodio. El acrilonitrilo que fué es-

15 DIC. 1955



- tabilizado por una pequeña cantidad de p-nitrosodimetilani-
lina se mantuvo a una concentración constante en cada opera-
ción mediante una adición continúa y controlada. Se admi-
tió continuamente dióxido de carbono en el reactor en una
5. cantidad superior a la requerida para la conversión de todo
el sodio en bicarbonato sódico. No se detectó ningún hidró-
geno por el método descrito en el ejemplo 22. Se realizó
una secuencia de operaciones a concentraciones progresiva-
mente reducidas de bromuro trimetilcetilamónico y se deter-
minó en cada operación la distribución de producto median-
te análisis combinado de cromatografía líquida y gaseosa y
convencional. Las condiciones experimentales y los resulta-
dos se indican en la tabla II. La conversión de sodio fué
muy apróxima al 100 % en cada experimento (superior al 99,9%).
- 10.
15. Se mantuvo una operación continua durante periodos compren-
didos entre 2 y 8 horas.

TABLA II

EFFECTO DE LA REDUCCION DE LA CONCENTRACION DE SAL AMONICA
GUATERNARIA EN EL REACTOR DE CAPA FLUIDA DENSA.

Ejemplo	Concentración bromuro trime- tilcetilamóni- co, % p/v	Concentración acrilonitrilo, % p/v	Distribución producto, % p/p		
			Adiponi- trilo	Propioni- trilo	Oligóme- ros
24	21,00	3,4	82,3	6,7	11,0
25	8,50	3,2	85,1	5,7	9,2
26	2,00	2,2	82,8	4,0	13,2
27	0,60	1,7	85,5	10,4	4,1
28	0,25	2,7	77,9	9,5	12,6
29	0,10	1,3	71,4	18,5	10,1
30	0,01	1,7	25,3	73,5	1,7
31	0,00	2,6	18,4	75,0	6,6



EJEMPLO 32

- Empleando el reactor de "capa fluidificada" mostrado en la figura 1 y descrito en el ejemplo 24, y el aparato mostrado en la figura 4, se recicló un volumen total
5. de 14 litros de solución reactiva a razón de 4,54 litros por minuto, a través del reactor. Se introdujeron continuamente 85 ml por minuto de amalgama sódica a una concentración del 0,3 % p/p de sodio y se controló la temperatura a 40°C por medio del cambiador de calor. El monómero
10. fué estabilizado por una pequeña cantidad de p-nitrosodimetilanilina. Se introdujo continuamente en el reactor dióxido de carbono en una cantidad superior a la requerida para convertir todo el sodio en bicarbonato sódico. Esto mantuvo el pH de la solución en 8,5 aproximadamente. La placa
15. distribuidora 3 de la figura 1 tenía un 13 % de área libre y la profundidad de la "capa fluidificada densa" se mantuvo en 50,8 mm. Con esta disposición, la fracción volumétrica de la capa era del 40-50 % de amalgama. Las concentraciones de acrilonitrilo y bromuro trimetilcetilamónico
20. se mantuvieron en el 3,5 % y el 12,0 % p/p, respectivamente, en la fase acuosa, mediante adición continua. Al cabo de 11 horas de operación se obtuvieron aproximadamente 4,95 kgs. de producto; análisis cromatográficos líquido y graseo
25. combinados mostraron que dicho producto contenía un 84,5 % p/p de adiponitrilo, un 6,8 % p/p de propionitrilo y un 8,7 % p/p de oligómeros de acrilonitrilo. La conversión de sodio en este sistema elevadamente turbulento fué del 98,7 %.

EJEMPLOS 33 a 35

- Se repitieron las condiciones del ejemplo 32, con
30. la excepción de que las concentraciones de acrilonitrilo y



bromuro cetiltrimetilamónico se mantuvieron a niveles diferentes. Las distribuciones del producto se obtuvieron mediante análisis cromatográficos gaseoso y líquido combinados. Los resultados se muestran en la tabla III.

5.-

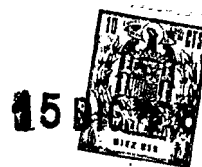
TABLA III

Ejemplo número.	Concentración bromuro trimetilcetilamónico, % p/p	Concentración acrilonitrilo, % p/p	Distribución producto, % p/p		
			Adiponitrilo	Propionitrilo	Cligómeros
33	2	3	82,1	5,2	12,7
34	15	5	82,1	7,7	10,2
35	2	1	80,0	7,9	12,1

15. EJEMPLO 36

Este ejemplo muestra el procedimiento en un medio predominantemente orgánico que comprende más del 50 % p/p de un disolvente polar aprótico, concretamente adiponitrilo, es decir, el propio producto de reacción.

20. Empleando un reactor según la figura 1 provisto de un diámetro de "capa fluidificada" de 12,7 mm. y una capacidad de 34 ml, y el equipo auxiliar según la figura 4, se reciclaron 4 litros de una fase orgánica a razón de 900 ml por minuto a través del reactor. Se suministró amalgama (0,3 % p/p de Na) a razón de 30 a 40 ml por minuto.
25. La composición de la fase orgánica reciclada era del 85 % p/p de adiponitrilo, 7 % p/p de acrilonitrilo, 3 % p/p de cloruro tetraetilamónico y 5 % p/p de agua. La capa fluidificada contenía aproximadamente un 50 % en volumen de amalgama. Se introdujo continuamente dióxido de carbono
30. en el reactor en una cantidad superior a la requerida para



convertir todo el sodio en bicarbonato sódico. Se añadieron acrilonitrilo, cloruro tetraetilamónico y agua en cantidades suficientes para mantener sus concentraciones iniciales.

5. Después de operar durante 280 minutos, la distribución de producto obtenida mediante cromatografía gaseosa y líquida, era del 88,0 % p/p de adiponitrilo, 5,2 % p/p de propionitrilo y 6,8 % p/p de trimero.

EJEMPLO 37

10. Este ejemplo muestra el procedimiento en presencia de más del 50 % p/p de disolventes polares apróticos mezclados en el medio. Se repitió el experimento 36 como se describe, usando sin embargo una fase de reciclaje orgánica de la siguiente composición: 50 % p/p de adiponitrilo,
15. 7 % p/p de acrilonitrilo, 32 % p/p de acetonitrilo, 3 % p/p de xileno, 3 % p/p de cloruro tetraetilamónico y 5 % p/p de agua. Se obtuvieron 0,90 Kgs. de producto orgánico que mostraron el siguiente análisis cromatográfico gaseoso y líquido: 92,0 % p/p de adiponitrilo, 6,4 % p/p de propionitrilo y 1,6 % p/p de trimero.
- 20.

Unas velocidades de flujo de amalgama de 40 ml por minuto, con una concentración de sodio de entrada del 0,3 % p/p tuvieron por resultado unas conversiones de sodio del 99,9 %. La retención de amalgama en la capa fue del 35 al 45 % en volumen.

- 25.

EJEMPLO 38

- Este ejemplo muestra el procedimiento en presencia de más del 50 % p/p de un disolvente polar aprótico en el medio. Se repitió el ejemplo 36, usando sin embargo una fase orgánica de la siguiente composición de reciclaje: 75 %
- 30.



p/p de acetonitrilo, 6 % p/p de acrilonitrilo, 3 % p/p de cloruro tetraetilamónico, 6 % p/p de agua y 10 % p/p de adiponitrilo. La distribución de producto era como sigue: 93,6 % p/p de adiponitrilo, 1,7 % p/p de propionitrilo y 4,7 % p/p de trimero.

EJEMPLOS 39 a 48 inclusive.

Los ejemplos 39 a 48 muestran el efecto de la turbulencia en cada fase de la conversión de sodio.

Estos experimentos se realizaron como se describe en el ejemplo 1, en un reactor con agitación usando sin embargo una fase predominantemente orgánica de la siguiente composición inicial: 80 % p/p de adiponitrilo, 10 % p/p de acrilonitrilo, 5 % p/p de cloruro tetraetilamónico, 5 % p/p de agua y una velocidad de flujo de amalgama de 19 ml por minuto (0,3 % p/p de Na). Los resultados se indican en la tabla IV. Como resultado evidente por estos resultados, se consiguieron unas elevadas conversiones de sodio solamente a elevados niveles de turbulencia.

TABLA IV

EFEECTO DE LA TURBULENCIA EN CADA FASE

Ejemplo número	Número Reynolds, fase orgánica.	Número onda disipación energía fase orgánica, cm^{-1}	Número Reynolds, fase amalgama.	Número onda disipación energía fase amalgama, cm^{-1}	Conversión sodio %
39	15000	101	$1,95 \times 10^5$	987	99
40	2590	27	$1,95 \times 10^5$	987	99
41	1040	16	$1,95 \times 10^5$	987	79
42	15000	101	$7,81 \times 10^4$	495	65
43	8540	66	$8,21 \times 10^4$	514	71
44	8280	65	$1,95 \times 10^4$	175	85



Tabla IV (Continuación)

45	10040	75	$0,98 \times 10^4$	105	69
46	8280	65	3900	52	25
47	2590	27	3900	52	12
48	828	12	4690	60	18

EJEMPLOS 49 a 73

El reactor usado para caracterizar la dinámica

del fluido, yala eficiencia del sodio en un reactor de

10. "capa fluidificada densa", consistía en una sección de vidrio de 4,83 cm de diámetro en la que se fijó la parte superior de la capa de amalgama mediante un vertedor de rebozamiento y una sección de diámetro mayor (10,16 cm de diámetro), que actuaba como espacio de desacoplamiento para
15. la separación de la amalgama gastada y la fase que contenía al monómero fluidificador.

Se introdujo amalgama en el reactor a través de un tubo central de 4,7 mm. de diámetro interno, que sustentaba también a la placa distribuidora. La corriente de amalgama entraba en el reactor a 3 mm por encima del centro de la placa distribuidora. Las placas distribuidoras investigadas presentaban unas relaciones entre el área total de los orificios para el flujo de la fase fluidificante y el área total de la placa, de 4,2, 5, 10 y 15 %, mientras que

20. los diámetros de los orificios eran de 1,0, 1,5, 3,0 y

25. 4,0 mm.

- Las velocidades de flujo del medio fluidificador que contenía al acrilonitrilo en reacción se variaron dentro de toda la gama de fluidificación, es decir, desde un
30. bajo grado de turbulencia, al que se agitó una fase de amal



15 DIC. 1966

gama mediante paso suave de burbujas de fase fluidificante a través de la misma, hasta un alto grado de turbulencia, al que la fase de amalgama se dispersó por completo y fué llevada sustancialmente fuera del reactor con el flujo de la fase fluidificante. Esta fase fué puesta en circulación exteriormente al reactor. En el circuito flúido externo había un cambiador de calor, una bomba, un rotámetro de flujo y una válvula de control de flujo.

La amalgama de salida fué devuelta a un denudador de ácido desde el que se circuló la amalgama gastada a través de una célula de amalgama, una válvula de control de flujo y un dispositivo de recuperación de flujo, antes de devolverse como nueva amalgama a la base del reactor.

Para los experimentos de 49 a 73, la velocidad de alimentación de amalgama fué de 405 ml por minuto y la fase orgánica fluidificante tenía la siguiente composición: 5 % p/p de cloruro tetraetilamónico, 59 % p/p de adiponitrilo, 20 % p/p de acetonitrilo, 6 % p/p de agua, 7 % p/p de acrilonitrilo y 3 % p/p de xileno; las conversiones de sodio y la facilidad de operación a diversos grados de turbulencia y fluidificación fueron determinadas. Los resultados se indican en la tabla V.

TABLA V

Eficiencia de la "capa fluidificada" como reactor.

Ejemplo Número.	Flujo de la capa fluidificada cm ² /segundo.	Profundidad de "capa fluidificada".	Placa distribuidora.		Fracción volumétrica de amalgama en la capa.	Número Reynolds de la fase orgánica	Número onda disipación energía fase orgánica, cm ⁻¹	Número onda disipación energía fase amalgama, cm ⁻¹	% conversión sodio.	% concentración amalgama en la entrada, Na P/p.	Limitaciones en el funcionamiento de la capa.
			Área libre.	Tamaño de orificios.							
49	2,8	76,2	5 %	3 mm.	0.964	780	111	592	57.2	0.014	Tendencia de la amalgama en la totalidad de las placas, a excepción de las de más bajo % de área libre, a caer a través de los orificios en esta región.
50	2,8	"	5	4	0.950	1050	130	580	-	-	Nivel de caída de la amalgama introducida en el reactor, 14% (3 temp.).
51	2,8	"	4.2	1.5	0.885	588	124	606	82.4	0.013	id. 17%
52	2,8	"	4.2	1.5	0.878	588	124	608	90.0	0.070	
53	4,95	"	10	3	0.770	685	114	700	-	-	
54	4,89	"	4.2	1.5	0.756	1015	153	710	87.3	0.016	
55	6,09	"	5	3	0.735	1690	149	742	93.0	0.013	
56	6,09	"	4.2	1.5	0.750	1260	170	705	99.5	0.061	
57	11,49	"	15	3	0.655	1076	193	885	-	-	
58	7,14	"	4.2	1.5	0.640	1480	173	749	86.8	0.014	
59	9,3	"	4.2	1.5	0.590	1920	180	827	88.0	0.059	
60	9,3	"	5	3	0.584	2580	180	842	98.8	0.014	
61	9,33	"	4.2	1.5	0.497	1940	189	785	100	0.017	
62	9,3	"	5	1.5	0.490	1300	165	1024	-	-	
63	11,49	"	10	4	0.461	2130	174	867	100	0.013	
64	11,49	"	15	4	0.432	1410	172	860	100	0.118	
65	12,6	"	5	3	0.389	3490	202	970	100	0.013	Ligera dispersión de amalgama en partículas calientes, que son arrastradas en el flujo de fase fluidificante, menos del 3% de la amalgama utilizada dispersada.
66	12,6	"	4.2	1.5	0.396	2610	219	890	100	0.079	Dispersión de la amalgama, severa en esta región, inferior al 3%.
67	11,49	"	4.2	1.5	0.360	2390	203	825	100	0.011	Las velocidades de reacción descienden brusca-
68	15,96	"	5	3	0.310	4420	232	1060	100	0.020	mente en esta región.
69	11,49	"	5	1	0.295	1060	111	1035	-	-	
70	13,71	"	4.2	1.5	0.237	2850	219	912	100	0.019	
71	19,44	"	5	3	0.231	5380	262	1338	100	0.017	
72	25,60	"	5	3	0.187	7150	316	1070	100	0.020	
73	18,24	"	4.2	1.5	0.180	3780	262	1530	99	0.011	



TABLA V

Eficiencia de la "capa f:

Ejemplo Número.	Flujo de fase fluidificante, cm/segundo.	Profundidad de "capa fluidificada".	Placa distribuidora.		Fracción volumétrica de amalgama en la capa.	Número Reynolds de la fase orgánica	Número disipación de energía orgánica, cm
			Area libre.	Tamaño de orificios.			
49	2,8	76,2	5 %	3 mm.	0.964	780	111
50	2,8	"	5	4	0.950	1050	130
51	2,8	"	4.2	1.5	0.885	588	124
52	2,8	"	4.2	1.5	0.878	568	124
53	4,95	"	10	3	0.770	685	114
54	4,89	"	4,2	1.5	0.756	1015	153
55	6,09	"	5	3	0.735	1690	149
56	6,09	"	4.2	1.5	0.750	1260	170
57	11,49	"	15	3	0.655	1076	193
58	7,14	"	4.2	1.5	0.640	1480	173
59	9,3	"	4.2	1.5	0.590	1920	180
60	9,3	"	5	3	0.584	2580	180
61	9,33	"	4.2	1.5	0.497	1940	189
62	9,3	"	5	1.5	0.490	1300	165
63	11,49	"	10	4	0.461	2130	174
64	11,49	"	15	4	0.432	1410	172
65	12,6	"	5	3	0.389	3490	202
66	12,6	"	4.2	1.5	0.396	2610	219
67	11,49	"	4.2	1.5	0.360	2390	203
68	15,96	"	5	3	0.310	4420	232
69	11,49	"	5	1	0.295	1060	111
70	13,71	"	4.2	1.5	0.237	2850	219
71	19,44	"	5	3	0.231	5380	262
72	25,80	"	5	3	0.187	7150	316
73	18,24	"	4.2	1.5	0.180	3780	262



"capa fluidificada" como reactor.

is r-	Número onda disipación energía fa- se orgáni- ca, cm ⁻¹	Número onda disipación energía fa- se amalgama, cm ⁻¹	% conversión sodio.	% concentra- ción amalga- ma entrada, Na p/p.	Limitaciones en el funcionamiento de la capa.
	111	592	57.2	0.014)Tendencia de la amal-)gama en la totalidad)de las placas, a excep-)ción de las de más ba-)% de área libre, a ca-)er a través de los ori-)ficios en ésta región.
	130	580	-	-)Nivel de caída de la)amalgama introducida en)el reactor, 14%(Ejemp.56)
	124	606	82.4	0.013	
	124	608	90.0	0.070	
	114	700	-	-) id. id. 17%
	153	710	87.3	0.016	
	149	742	93.0	0.013	
	170	706	99.5	0.061	
	193	885	-	-) id. id. 40%
	173	749	86.8	0.014	
	180	827	88.0	0.059	
	180	842	98.8	0.014	
	189	785	100	0.017	
	165	1024	-	-	
	174	867	100	0.013	
	172	860	100	0.118	
	202	970	100	0.013) Ligera dispersión de) amalgama en partículas) colidales, que son arras-) tradas en el flujo de la) fase fluidificante, me-) nos del 3% de la amalga-) ma utilizada dispersada.
	219	890	100	0.079	
	203	825	100	0.011	
	232	1060	100	0.020	
	111	1035	-	-	
	219	912	100	0.019	
	262	1338	100	0.017	
	316	1070	100	0.020) Dispersión de la amalga-) ma, severa en esta re-) gión, inferior al 3%.) Las velocidades de reac-) ción descienden brusca-) mente en esta región.
	262	1530	99	0.011	



- Descrita suficientemente la naturaleza del inven
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica
das son susceptibles de modificaciones de detalle en cuan
to no alteren su principio fundamental; también se hace
constar que el invento se refiere a una Solicitud de Paten
te presentada en Australia con fecha 15 de diciembre de
1965, nº 67937/65, acogiéndose, por lo tanto, a los benefi
cios que conceden los Convenios Internacionales en vigor,
siendo lo que constituye la esencia del referido invento y
por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en
España, sobre: "PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA LA HIDRODIME
RIZACION DE NITRILOS Y ESTERES α , β , MONOCLEFINICAMENTE
INSATURADOS"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.- Procedimiento para la hidrodimerización de
nitrilos y esteres α , β , monoclefinicamente insaturados,
caracterizándose porque comprende dimerizar reductivamente
dichos nitrilo o éster insaturados en un medio capaz de pro
porcionar hidrógeno reactivo, mediante reacción de una amal
gama metálica elegida del grupo consistente en amalgamas al
calinas y alcalinotérreas, con el citado medio, en presen
cia de, por lo menos, un aditivo que favorezca la reacción
de hidromerización, manteniéndose dicha amalgama en movi
miento turbulento.
20. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1,
caracterizado porque la fase de amalgama se encuentra en
un estado de turbulencia, tal que el número de onda de di
sipación de energía es superior a 100 cm^{-1} .
25. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1,
- 30.-



caracterizado porque la fase de amalgama se encuentra en un estado de turbulencia, tal que el número de onda de disipación de energía es superior a 400 cm^{-1} .

5. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la fase de amalgama se encuentra en un estado de turbulencia, tal que el número de onda de disipación de energía es superior a 600 cm^{-1} .

10. 5.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la turbulencia se efectúa por medio de un agitador y la fase que contiene al monómero se encuentra en un estado de turbulencia, tal que el número Reynolds es superior a 10.000.

15. 6.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la fase que contiene al monómero pasa ascendentemente a través de una capa de amalgama, de forma que, la citada fase que contiene al monómero presenta un número de onda de disipación de energía superior a 80 cm^{-1} .

20. 7.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la fase que contiene al monómero pasa ascendentemente a través de una capa de amalgama, de forma que, la citada fase que contiene al monómero presenta un número de onda de disipación de energía superior a 170 cm^{-1} .

25. 8.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la fase que contiene al monómero pasa ascendentemente a través de una capa de amalgama, de forma que, la citada fase que contiene al monómero presenta un número Reynolds superior a 1.000.

30. 9.- Procedimiento, según cualquiera de las rei-



- vindicaciones 1 a 4 y 6 a 8, caracterizado porque la amalgama y la fase que contiene al monómero se mantienen en íntimo contacto en una capa fluidificada, en el que el límite más bajo de fluidificación de la amalgama es el estado en el que la densidad volumétrica de las fases íntimamente mezcladas es un 5 % inferior a la correspondiente a la amalgama y el límite superior de fluidificación es el estado en que esencialmente la totalidad de la amalgama en reacción está dispersa en forma de gotas desmenuzadas en la fase que contiene al monómero.
- 5.
- 10.
- 10.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y 6 a 9, caracterizado porque la "capa fluidificada" comprende entre el 90 y el 10 % v/v de amalgama.
- 15.
- 11.- Procedimiento, según la reivindicación 10, caracterizado porque la "capa fluidificada" comprende entre el 65 y el 20 % v/v de amalgama.
- 20.
- 12.- Procedimiento, según la reivindicación 11, caracterizado porque la "capa fluidificada" comprende entre el 65 y el 40 % v/ de amalgama.
- 25.
- 13.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 inclusive, caracterizado porque la amalgama se mantiene como "capa fluidificada densa", y no es desintegrada en gotas desmenuzadas, sino que permanece como fluido esencialmente coherente y físicamente interconectado a través del cual pasan los vacíos formados por las otras fases.
- 30.
- 14.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, y 6 a 13 inclusive, caracterizado porque comprende el introducir una fase de amalgama en un



- reactor y por lo menos en una placa distribuidora extendida a través de dicho reactor, de manera que se forme una capa de amalgama, el paso simultáneo de una corriente ascendente de una segunda fase que contiene al monómero, discrecionalmente junto con una fase gaseosa, por ejemplo dióxido de carbono, a través de uno ó más orificios de dicha placa distribuidora, a una velocidad tal que la segunda fase mencionada, discrecionalmente ayudada por la referida fase acuosa, agite y fluidifique a la fase de amalgama, y la ulterior separación de las fases después de su interacción.

15.- Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el medio es acuoso y el aditivo que favorece la hidromerización es una sal amónica, fosfónica ó sulfónica totalmente alquilada.

16.- Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el medio es agua junto con, por lo menos, un líquido orgánico polar.

20.- Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el medio contiene uno ó más disolventes apróticos polares y la cantidad total de disolvente aprótico presente es superior al 50 % en peso del medio.

25.- Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el aditivo que favorece la hidromerización es una sal tetraalquilamónica y la amalgama es sódica ó potásica.

30.- Procedimiento, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el nitrilo alfa,beta monocolefínico es acrilonitrilo.



- 20.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 inclusive, caracterizado porque el amonio cuaternario tiene la fórmula $R^I R^{II} R^{III} R^{IV} N^+ X^-$, en la que X es un anión, R^I y R^{II} , que pueden ser iguales ó diferentes, son seleccionados entre el grupo consistente en metilo, etilo, propilo, isopropilo ó isobutilo y R^{III} y R^{IV} , que pueden ser iguales ó diferentes, son alquilos y tienen entre uno y n átomos de carbono y en el que dos ó tres cualesquiera de los grupos R^I , R^{II} , R^{III} y R^{IV} pueden estar enlazados directamente ó, discrecionalmente, a través de otro nitrógeno por lo menos, ó un átomo de oxígeno o azufre, por lo menos, para formar un sistema anular monocíclico o bicíclico no aromático y en el que el límite superior del número n de los carbonos en cualquier grupo alquilo R^{III} ó R^{IV} es determinado por el requisito de que el compuesto resultante sea soluble en el medio de reacción.
5. 10. 15.

- 21.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, caracterizado porque el disolvente es formamida, dimetilformamida, dimetil sulfóxido, dietilformamida, dimetilacetamida, dióxano ó tetrahydrofurano.
- 20.

22.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el disolvente es acetonitrilo.

23.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el disolvente es adiponitrilo.

- 24.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 23 inclusive, caracterizado porque dicho disolvente es el aditivo que favorece la hidromerización.
- 25.

- 25.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el medio de reacción tiene un pH aparente de 7 a 11,5 y contiene una proporción de
- 30.



éster o nitrilo alfa, beta monocolefinicamente insaturados dentro del orden del 2,5 al 20 % molar, una proporción de una fuente de protones del orden del 1 al 20 % molar y una proporción de sal amónica cuaternaria superior al 0,2 % molar y no superior al 8 % molar, consistiendo el resto esencialmente en disolvente orgánico polar.

26.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 inclusive, caracterizado porque comprende el enfriar la corriente de salida en fase acuosa del reactor a una temperatura inferior a la de reacción, causando así la cristalización del bicarbonato sódico fuera del reactor y reduciendo la concentración de bicarbonato sódico en la corriente de salida, la retirada de bicarbonato sódico precipitado de la corriente, el reciclar la corriente filtrada al reactor, el calentar dicha corriente filtrada a la temperatura de reacción, a la que está insaturada con relación al bicarbonato sódico y, durante su paso a través del reactor, la disolución en la misma del bicarbonato sódico formado en la reacción de hidromerización.

27.- Aparato para realizar el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, inclusive y 6 a 24 inclusive, caracterizado porque comprende medios para introducir amalgama en un reactor cerrado, un distribuidor extendido a través del citado reactor provisto de uno ó mas orificios, y medios para introducir la fase que contiene al monómero a través de dichos orificios dentro de dicho reactor y que asciende a través del mismo a una velocidad suficiente para proporcionar la fluidificación de la capa de amalgama.

28.- Aparato según la reivindicación 27, caracte



15 DIC.

5. rizado porque la porción superior del reactor está ensan-
chada y, en la unión entre las secciones estrecha y ancha
del reactor, presenta unos medios de rebosamiento conecta-
dos a un conducto de salida para la retirada de amalgama
gastada, que rebosa desde la sección estrecha a la ancha.

29.- "Procedimiento y aparato para la hidrodime-
nización de nitrilos y ésteres α , β , monocolefinicamente
insaturados"; tal y como queda substancialmente descrito
en la presente Memoria é ilustrado en los dibujos adjuntos.

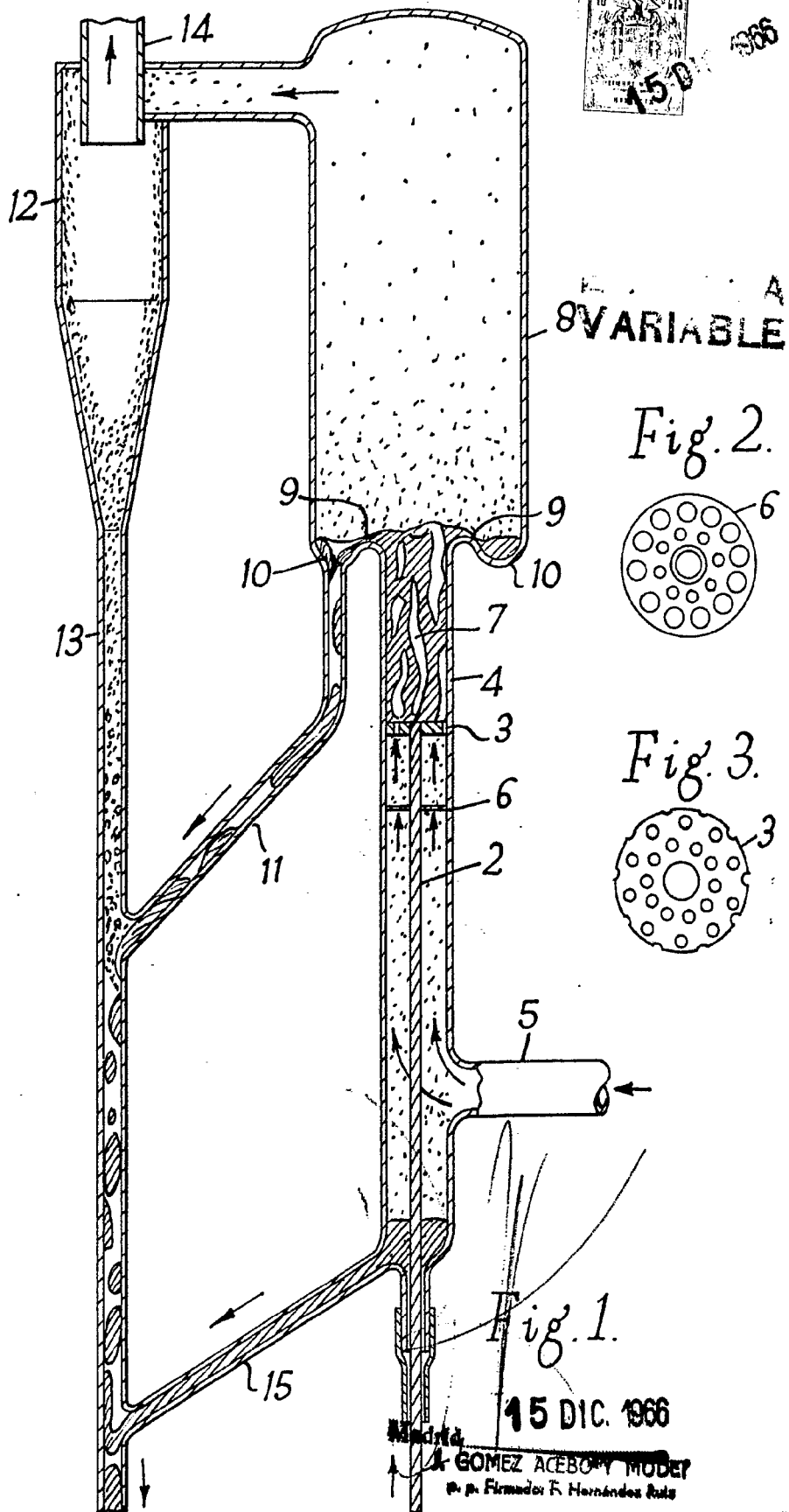
10. Esta Memoria consta de cuarenta y ocho hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid,

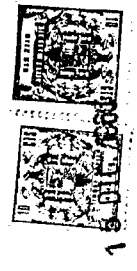
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES OF
AUSTRALIA AND NEW ZEALAND LIMITED,

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO
Firmado: F. Hernández Ruiz

15 DIC. 1966



15 DIC. 1966
GOMEZ ACEBO Y MUDER
p. Firmador E. Hernández Ruiz



1

Fig.4.

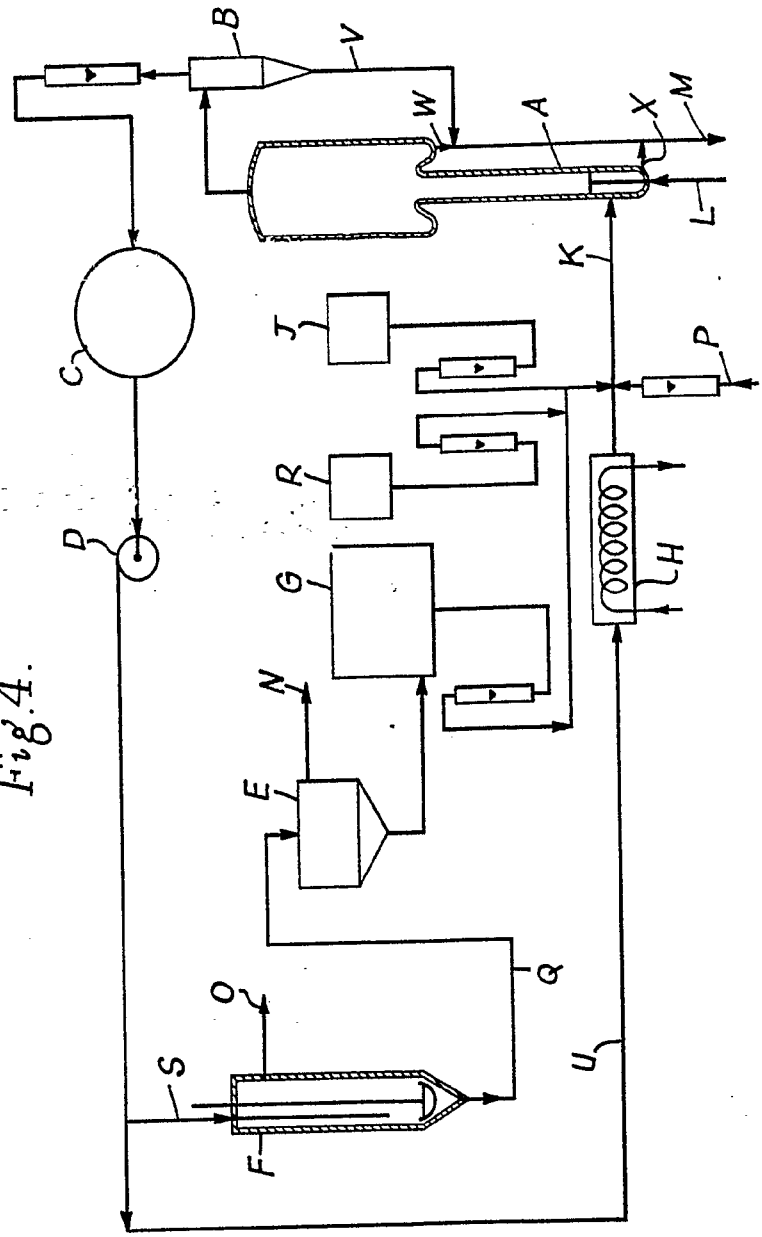
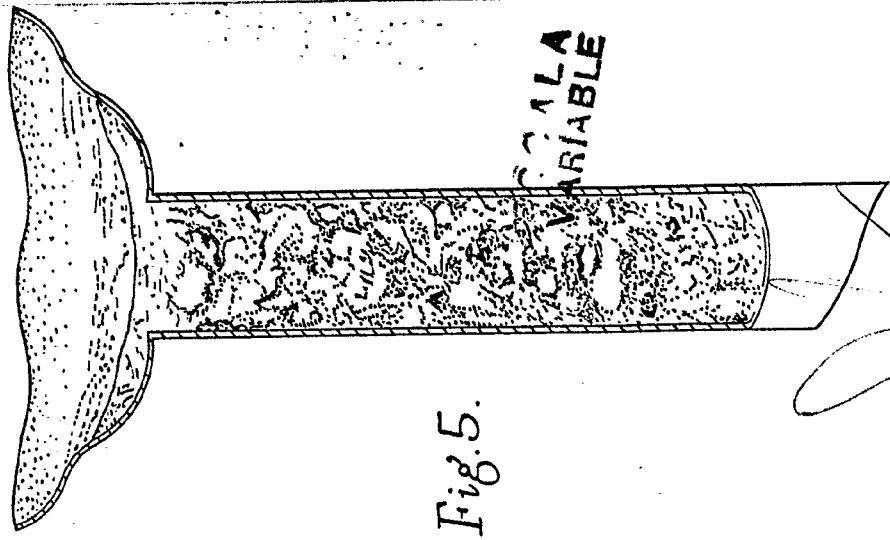


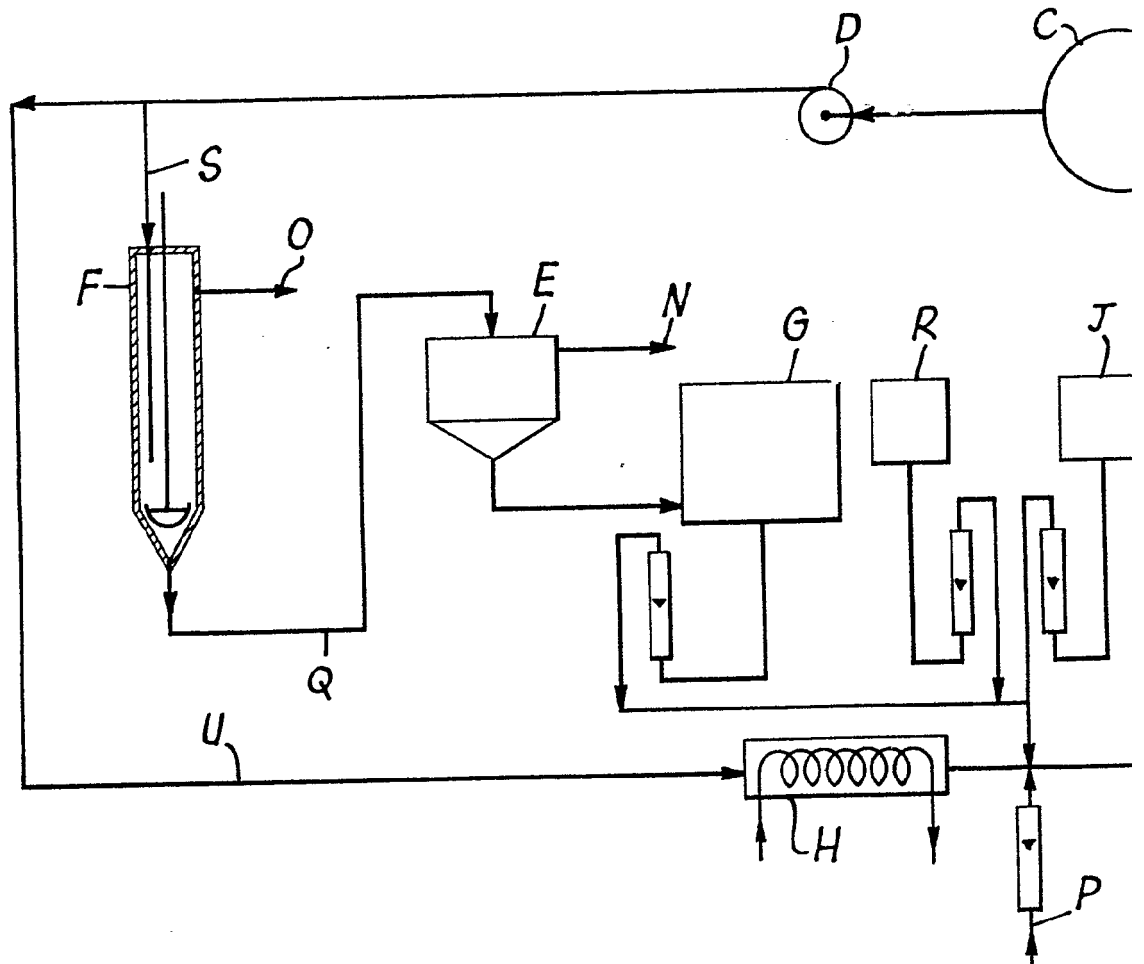
Fig.5.



1501/C. 1866

Madrid
J. GOMEZ ALEJO Y MODESTO
P. P. Financiero y Mercantil, S. de B.

Fig. 4.



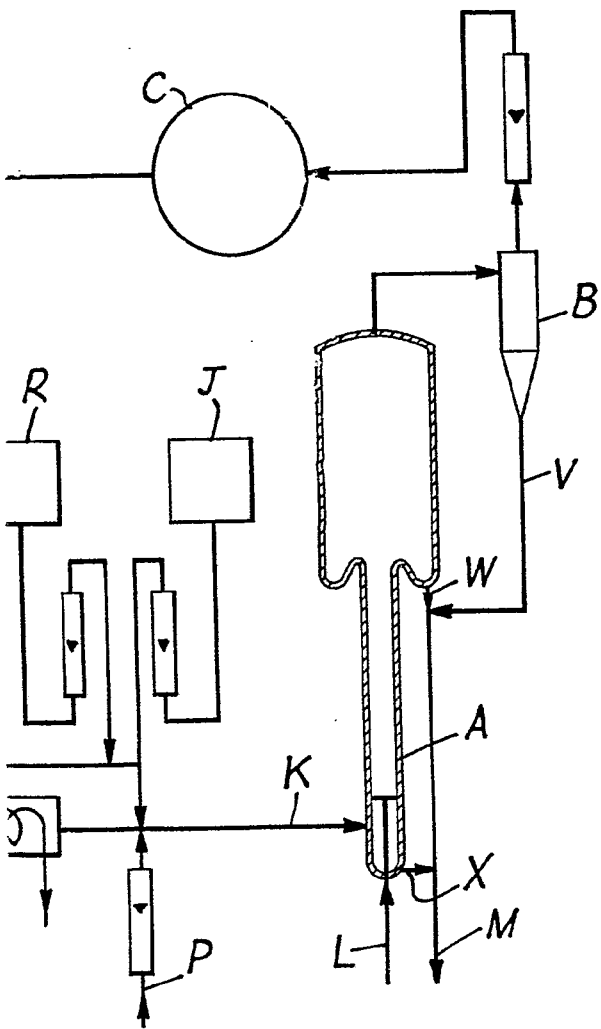
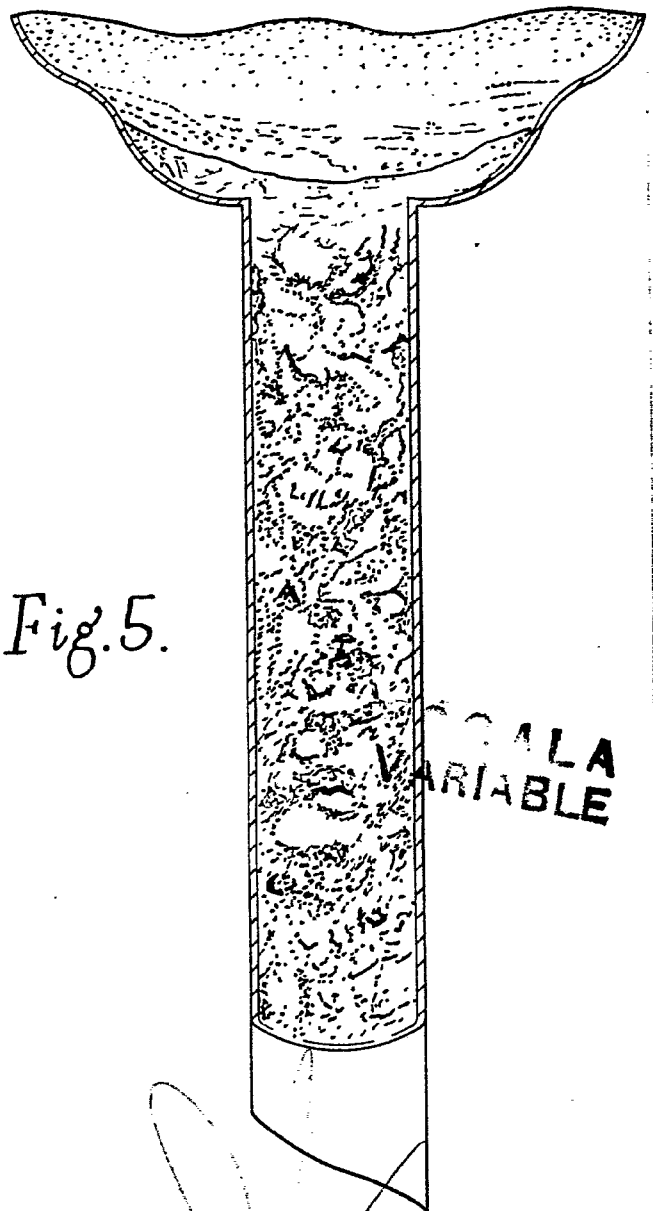


Fig. 5.



15 DIC. 1966

Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
P. p. Firmador: F. Hernández Ruiz