

PATENTE DE INVENCION

L.P. 1106.

437143

SECRETARIA

COFC

*Memoria Descriptiva*

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DINITRILLO DE ACIDO  
MALONICO.

=====

*Solicitante:* LONZA A.G., entidad suiza, residente en

=====

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de dinitrilo de ácido malónico por reacción de clorociano y acetonitrilo en fase gaseosa, a temperaturas de 700 a 1200°C, enfriamiento brusco del producto de reacción y aislamiento del dinitrilo del ácido malónico

5

formado.

Ya se conoce la obtención de dinitrilo del ácido malónico por reacción de clorociano y acetonitrilo en fase gaseosa a una temperatura superior a los 600°C (Patente US 2.553.406)

5 Por las publicaciones alemanas DOS 1.786.154 y 1.911.174 se conoce la obtención de dinitrilo de ácido malónico a partir de acetonitrilo y clorociano a una temperatura de reacción media por debajo de 800°C y enfriamiento del producto de reacción gaseoso inmediatamente en forma brusca, por ejemplo, con agua de hielo a una temperatura más baja. Si la reacción se efectúa en presencia de agua se agregan sustancias aceptoras de ácido.

10 En la patente alemana 1.281.424 se describe la reacción de acetonitrilo y clorociano bien bajo ausencia de catalizadores a 800-950°C o bien en presencia de cloro o bromo como catalizador a 700-950°C. También en estos procedimientos se enfría la mezcla de reacción a temperaturas bajas.

15 En la patente suiza 493.473 se describe la obtención de dinitrilo de ácido malónico a partir de acetonitrilo y clorociano en fase gaseosa a temperaturas de 740 a 780°C. Aquí se emplea una proporción molar entre clorociano y acetonitrilo de 20 1:1 a 1:5 y tiempos de residencia de 1 - 15 segundos. La mezcla de reacción que se forma se enfría inmediatamente, preferentemente mediante aplicación de una salmuera de enfriamiento, 25 a 20 - 50°C, preferentemente 25 a 30°C.

30 En todos los procedimientos conocidos se tiene la tendencia a enfriar la mezcla de reacción lo más rápidamente posible a una temperatura lo más baja posible (apagar) ya que se suponía que con ello se podía evitar la formación de productos secundarios. Mediante este enfriamiento a temperaturas bajas se mantiene una serie del HCl formado por la reacción

disuelto en la mezcla de reacción y a través de compuestos de nitrilium se forman resinamientos que producen atascos e incrustaciones, tanto en la parte de enfriamiento brusco del reactor, como también en la destilación a continuación. Por esta razón los aparatos tienen un tiempo de utilización breve, lo que prácticamente conduce a que estos procedimientos tecnológicos no sean realizables. Si el apagado se efectúa con ayuda de acetonitrilo enfriado (DOS 1.768.154), una ulterior desventaja consiste en que se disuelven aún grandes cantidades de HCl en el acetonitrilo en exceso y se dificulta más aún la separación de la mezcla de reacción. Como ya se ha expuesto anteriormente, esto es debido al enresinamiento extraordinariamente difícil y solo antieconómicamente realizable.

Si simultáneamente con el apagado se introducen álcalis para la neutralización del ácido clorhídrico formado, no se pueden evitar considerables pérdidas en acetonitrilo por hidrólisis, y las sales amónicas formadas recargan adicionalmente los procesos de separación.

La meta de la presente invención es mejorar la obtención de dinitrilo de ácido malónico, es decir, aumentar la capacidad y reducir la pérdida en acetonitrilo. Además, se ha de reducir la obtención de los polímeros que conducen a enresinamientos y con ello desarrollar tecnológicamente de un modo más sencillo la elaboración de la mezcla de reacción.

Según la presente invención esto se logra calentando previamente el acetonitrilo a temperaturas de 110 - 700°C y enfriando bruscamente el producto de reacción gaseoso que se obtiene con producto de reacción líquido a temperaturas entre 40°C y la temperatura de ebullición del producto de reacción al mismo tiempo que se expulsan los gases.

Mediante el calentamiento previo del acetonitrilo a temperaturas de preferentemente 200 - 700°C, especialmente 600 - 650°C se aumenta considerablemente la capacidad del reactor. Aquí era de temer que por el calentamiento del acetonitrilo a esta temperatura mencionada se presentase una descomposición y fue sorprendente que esto no fuese el caso. El calentamiento previo del acetonitrilo gaseoso se deberá realizar lo más rápidamente posible y sin sobrecalentamiento en la superficie de calentamiento. Esto se puede lograr conduciendo el vapor de acetonitrilo con alta velocidad a través de un calentador previo, preferentemente a través de un tubo de precalentamiento. Son aquí convenientes velocidades de 20 - 100 m/seg, empleándose preferentemente velocidades de 50 - 70 m/seg.

El acetonitrilo previamente calentado y el clorociano se hacen reaccionar convenientemente en una proporción molar de 1:1 a 6:1 con un tiempo de residencia desde fracciones de segundo hasta algunos segundos, a temperaturas de 700 - 1.200°C en el reactor.

A continuación se enfrían bruscamente los productos de reacción gaseosos con ayuda de productos de reacción líquidos, condensables, a temperaturas desde más de 40°C hasta aproximadamente la temperatura de ebullición del producto de reacción. El punto de ebullición de la mezcla de reacción se encuentra a presión normal aproximadamente entre 75 y 78°C y depende de la composición de la mezcla de reacción. Si se trabaja con sobrepresión, entonces se aumenta la temperatura de ebullición y con ello también la temperatura del enfriamiento brusco.

Convenientemente se enfría bruscamente a presión normal y a una temperatura de 55 - 78°C, preferentemente de 60 - 70°C.

De la parte del reactor que contiene la mezcla de reacción se pone una parte de la mezcla de reacción condensada en circuito a través de intercambiadores de calor a la temperatura deseada y se recicla como líquido para el enfriamiento brusco.

Una parte de la mezcla de reacción se extrae de la parte de enfriamiento brusco del aparato, se separa el acetonitrilo sin reaccionar y este último se recicla al circuito de la reacción, es decir, después del calentamiento previo, de nuevo a la reacción.

El dinitrilo de ácido malónico en bruto que se obtiene en la destilación se elabora a un producto puro.

Durante el enfriamiento brusco (apagado) se expulsa de la mezcla de reacción el gas de salida que principalmente se compone de HCl gaseoso. Con ayuda de un sistema de reflujo adosado se reciclan las partes condensables arrastradas, principalmente acetonitrilo, de nuevo al producto de reacción. El HCl que se obtiene en la reacción de clorociano y acetonitrilo se expulsa en este lugar prácticamente sin problema alguno. De esta manera tampoco el acetonitrilo recuperado en la destilación de la mezcla de reacción contiene prácticamente HCl o sólo vestigios de HCl tan reducidos que el acetonitrilo se puede alimentar sin dificultades al sistema de precalentamiento. No se presentan problemas de corrosión.

En las figuras 1 y 2 se representa, por una parte, la dependencia entre la temperatura de apagado y la formación de resina, por otra parte, la dependencia entre la temperatura de precalentamiento y el rendimiento por volumen-tiempo para una geometría de reactor dada. De esto se desprende con claridad que la presente mejora del procedimiento para la ob-

tención de malonitrilo, a partir de acetonitrilo y clorociano, hace posible, hace posible la realización técnica.

1.- Influencia de la temperatura de apagado

Proporción de resina en MDN - ROH

5

Después de la condensación de los productos de reacción por apagado, se separa por destilación el acetonitrilo en exceso bajo presión reducida. El producto del calderín, llamado MDN-ROH, tiene una proporción en resina que se pudo poner en relación directa con la temperatura del apagado, representado en la figura 1.

10

Tiempos de residencia en el apagado y en la rectificación

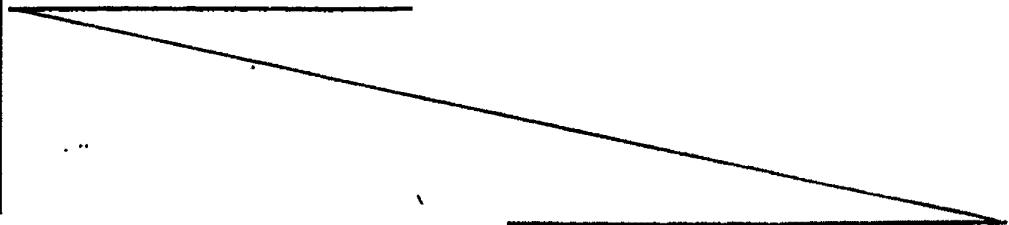
Ejemplo:

15

<u>Temperatura de apagado</u>	<u>Tiempo de residencia en el apagado</u>
20 - 30°C	
60 - 70°C	2 - 3 días
	>30 días

20

<u>Tiempo de residencia en la rectificación</u>	<u>Temperatura del precalentador del acetonitrilo</u>
5 días	100°C
30 días	300°C
	400°C
	500°C
	570°C



Rendimiento volumen/tiempo

0,0708 kg MDN.lt<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>

0,089

0,1165

0,12

0,126

5  
10 Los ejemplos del procedimiento de la presente invención y, como comparación, los ejemplos de los procedimientos conocidos, muestran el ventajoso progreso que se logra mediante las medidas de la presente invención.

EJEMPLO 1(Ejemplo comparativo)

15 En un sistema de reactor se hicieron reaccionar clorociano y acetonitrilo con una proporción molar de 1:5,7 y una temperatura media de 815°C con un tiempo de residencia de 2 segundos, para formar dinitrilo de ácido malónico. El acetonitrilo evaporado se alimentó al reactor a una temperatura de 100°C. El rendimiento en volumen/tiempo fue de 0,0708 kg.lt<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>.

EJEMPLO 2

20 En el mismo sistema reactor se logró, por lo demás bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1, pero bajo precalentamiento del acetonitrilo a 570°C, un rendimiento en volumen/tiempo de 0,126 kg.lt<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>.

EJEMPLO 3 (Ejemplo comparativo)

5 En un sistema reactor con separación a continuación del acetonitrilo en exceso, se hicieron reaccionar clorociano y acetonitrilo en una proporción molar de 1:5,7 y una temperatura media de 815<sup>o</sup>, con un tiempo de residencia de 2 segundos, para formar dinitrilo de ácido malónico. El apagado de los productos de reacción se efectuó a 30<sup>o</sup> mediante reciclado de mezcla de reacción condensada. La proporción en resina en el dinitrilo de ácido malónico en bruto (después de la separación del acetoni-

10 trilo) ascendió a un 32 % en peso. Después de cada dos días, el dispositivo de enfriamiento brusco estaba totalmente enresinado y después de parar la reacción se hubo de limpiar. La columna de expulsión de acetonitrilo, a pesar de estar dotada de pocos elementos internos, se hubo de limpiar en cada caso después de 5 días.

15

EJEMPLO 4

En el mismo sistema que en el ejemplo 3, y por lo demás bajo las mismas condiciones, se enfrió bruscamente a temperaturas de 70<sup>o</sup> mediante reciclado de mezcla de reacción condensada. La proporción en resina en el dinitrilo de ácido malónico en bruto ascendió solo a un 10 % en peso. El dispositivo de apagado estaba después de 10 días tan poco enresinado que fue innecesaria una limpieza y la columna de expulsión del acetonitrilo se pudo accionar durante 30 días sin limpiar.

20

N O T A

25 Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento

30

corresponde a una solicitud de Patente presentada en Suiza con el nº 14759/73 de 18 de octubre de 1.973; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido

5 invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DINITRILLO DE ACIDO MALONICO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de dinitrilo de ácido malónico, por reacción de clorociano y acetonitrilo en fase gaseosa a temperaturas de 700 a 1.200°C, enfriamiento brusco del producto de reacción y aislamiento del dinitrilo de ácido malónico formado; caracterizado porque el acetonitrilo se calienta previamente a temperaturas de 110°C a 700°C y el producto de reacción gaseoso, que se obtiene, se enfría brusca-  
10 camente con producto de reacción líquido a temperaturas entre 40°C y la temperatura de ebullición del producto de reacción bajo expulsión simultanea de los gases.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el acetonitrilo se calienta previamente a temperaturas de 200 - 700°C conduciéndose el acetonitrilo gaseoso a velocidades de 20 - 100 m/seg. a través del precalentador.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el apagado se efectúa a temperaturas de 55 - 78°C.

25 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque una parte de la mezcla de reacción se conduce en circuito y esta se emplea para el apagado.

30 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque la parte de la mezcla de reacción que se obtiene después del enfriamiento brusco se extrae de la parte

de enfriamiento brusco del aparato, el acetonitrilo sin reaccionar se separa y este último se recicla al circuito de la reacción.

5 6.- Procedimiento para la obtención de dinitrilo de ácido malónico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

18 OCT. 1974

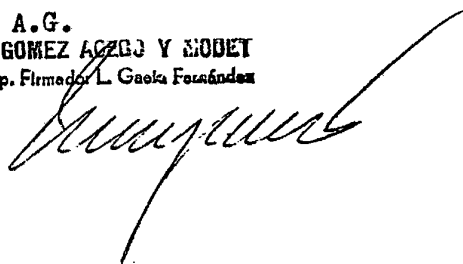
Madrid,

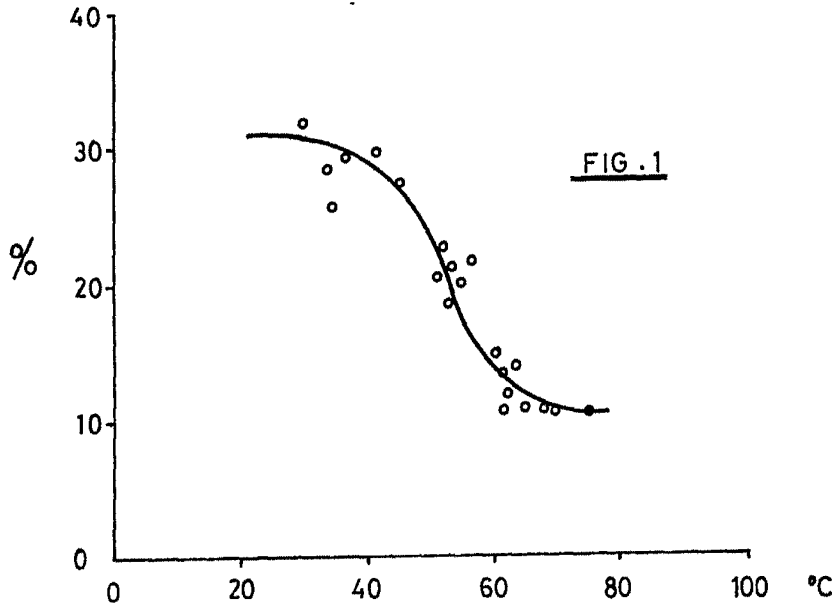
10

LONZA A.G.

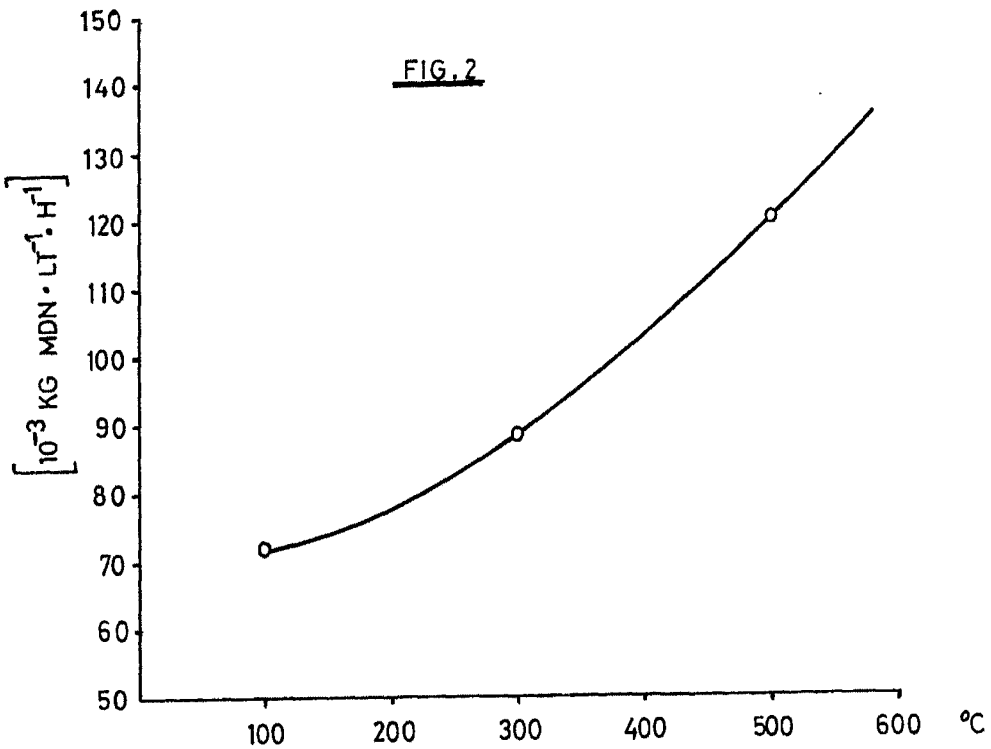
J. GOMEZ ACEBO Y SOBET

p. p. Firmado L. Gaeta Fernández





ESCALA VARIABLE



ESCALA VARIABLE.

Madrid 18 OCT 1974

BONEZ AGEDO Y CAJAL

*[Handwritten signature]*