

PATENTE ESPAÑOLA

MEMORIA
147013

descriptiva sobre : " PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE LA
HEXAMETILENO-IMINA A PARTIR DE MEZCLAS QUE LA CONTIENEN".

147013

POR

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY,

DE

Wilmington,

Delaware,

ESTADOS UNIDOS DE AMERICA.

PATENTE DE INVENCION.

CCD 1346.-



147013

147013

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la separación de la hexametileno-
imina a partir de mezclas que la contienen".

SOLICITANTES: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY,
residentes en: Wilmington, Delaware,
Estados Unidos de América.

En la solicitud de patente depositada en los Estados Unidos el 23 de Febrero de 1937 por Benjamin W. Howk, está descrito un procedimiento de fabricación de hexametileno-diamina por hidrogenación catalítica de adiponitrilo. En

5. ese procedimiento se forma también la hexametileno-imina. Cuando se destilan mezclas de hexametileno-imina y de hexametileno-diamina se obtiene primero una fracción de hexametileno-imina pura hieviendo a 138° C, y luego una gruesa fracción intermedia conteniendo una mezcla de imina

10. y de diamina. Esta fracción intermedia debe ser redestilada varias veces para obtener una separación efectiva de la



imina y de la diamina. La imina hierve a una temperatura de 138° C bajo 760 mm, y la diamina entra en ebullición de 90 a 92° C bajo 14 mm. Se ha descubierto ademas/^{que}es necesario, 15. al objeto de obtener la diamina pura, efectuar la destilación al vacío, para evitar pérdidas de diamina por polimerización, descomposición etc. Según la presente invención, se evita la destilación fraccionada en vacío.

La presente invención tiene los siguientes objetivos: 20. - la separación de la hexametilendiamina y de la hexametileno-imina por un procedimiento relativamente simple y práctico; - la separación de la hexametileno-imina de mezclas con líquidos distintos del agua; - la separación de la hexametileno-imina y de a lo menos 25. otro producto de hidrogenación catalítica del adiponitrilo.

Estos objetivos son realizados por las diferentes fases operatorias siguientes, separadamente o en combinación: se forma una mezcla de a lo menos una substancia, de preferencia hexametileno-diamina, con la hexametileno-imina y el agua, 30. se destila esta mezcla, se obtiene una mixtura azeotrópica de hexametileno-imina y de agua, que se aísla y se caldea a temperatura elevada, pero por debajo de su punto de ebullición, hasta que se separa en dos capas; se aparta la capa superior rica en hexametileno-imina, se destila esta capa y se obtiene 35. también una cantidad importante de hexametileno-imina pura.

La formación de la mezcla binaria hexametileno-imina y agua de la presente invención pertenece a la clase de mezclas binarias teniendo un punto de ebullición mínimo. Por esta expresión se quiere decir que el punto de ebullición 40. del binario, bajo una presión dada, es mas bajo que el punto de ebullición de uno u otro de los constituyentes, no pudiendo estos últimos separarse los dos al estado puro.



45. Se obtiene una fracción conteniendo el constituyente presente, en exceso, y el binario, como representado sobre el gráfico adjunto. Este gráfico es un diagrama típico temperatura-composición, que representa el comportamiento de todas las mezclas binarias entrando en el marco de las mixturas binarias según la invención: la temperatura es figurada en ordenadas, representando las abscisas la composición en moléculas por

50. ciento.

En el referido diagrama, el punto M sobre el eje horizontal representa la composición de la mezcla binaria con punto de ebullición constante. Los puntos A y B sobre los ejes verticales representan los puntos de ebullición de los

55. constituyentes puros. Las líneas en trazas llenas y en trazas puntilladas representan respectivamente las curvas temperatura-composición, determinadas experimentalmente, de las fases líquido y vapor. La parte del diagrama situada a derecha de la ordenada elevada en M concierne las mezclas ricas en

60. constituyente B, y la parte situada a izquierda concierne las mezclas ricas en constituyente A. La significación práctica de diagramas de este tipo es ilustrada por lo que sigue: Una mezcla rica en constituyente B, teniendo una composición X, hervirá a una temperatura determinada por la

65. intersección de la vertical XT con la curva inferior (puntillada) temperatura-composición. A este punto de ebullición, la composición del vapor que se desprende a la misma temperatura es determinada por la intersección de la ordenada al punto T sobre la curva de la composición del vapor de agua con el

70. eje horizontal en X'. En otros términos, X' representa la composición del destilado obtenido, destilando un líquido de composición X. De la misma manera, redestilando la mezcla de composición X', se obtiene un destilado de composición X". Repitiendo esa operación un número de veces conveniente, se



- 4 - 147013

75. obtiene finalmente una mezcla binaria pura, teniendo la composición M, que ya no experimenta ningún cambio de composición por destilación repetida bajo la misma presión. Desde el punto de vista práctico, lo mismo ocurre cuando se utiliza una columna de fraccionar muy eficaz, y una mezcla

80. de composición X puede ser separada en una sola operación en binario puro y en constituyente puro B. Por un procedimiento semejante, mezclas ricas en constituyente A pueden ser separadas en constituyente A puro y en binario puro.

La invención es explicada por los ejemplos siguientes,

85. que de ninguna manera la limitan:

E J E M P L O 1.º

88 gr de hexametileno-imina cuidadosamente purificada, hierviéndola a 138° C bajo 760 mm, son mezclados con 39 gr. de agua pura, para formar una solución consistente en una fase

90. líquida única a temperatura ordinaria. Esta solución es sometida a la destilación fraccionada bajo una presión de 760 mm. en un aparato de fraccionamiento preciso con analizador, dispositivo de retorno de la fase líquida y dispositivo de medida del reflujo. El punto de ebullición inicial en cabecera de la

95. columna, determinado por ebullición violenta bajo reflujo total, es de 95,5° C; operando bajo reflujo de aproximadamente 10:1, se obtienen 74 gr de una fracción con punto de ebullición constante 95,5° C. Una segunda fracción de 5,9 gr es recogida, mientras que la temperatura sube de 95,5° a 138°, y una tercera

100. fracción de 44,5 gr pasa a la temperatura constante de 138° C.

La fracción 1 consiste en un binario agua-hexametileno-imina teniendo las propiedades siguientes: equivalente de neutralización 195,8; n_D^{25} 1,4124; peso específico $\frac{25}{25}$: 0,9567. El análisis indica una composición ponderal de 50,58% de hexametileno-imina

105. y 49,42% de agua. La fracción 2 es una fracción intermedia, mientras que la fracción 3 es hexametileno-imina pura. Este



ejemplo ilustra la separación de un binario de punto de ebullición constante a partir de una solución rica en hexametileno-imina.

110.

E J E M P L O 2.

150 gr. de una solución, conteniendo 50 gr. de hexametileno-imina pura y 100 gr. de agua pura, son sometidos a la destilación fraccionada bajo una presión de 760 mm según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Se obtienen

115. 94,9 gr. de binario hexametilenoimina-agua (P.E. 95,5° C), 3,8 gr. de una fracción intermedia (P.E. 95,5° a 100° C) y 48,7 gr. de agua pura (P.E. 100° C). La composición del binario es idéntica a la del binario del ejemplo 1.

E J E M P L O 3.

120.

Se hace una solución de 49,42 partes en peso de agua y de 50,58 partes en peso de hexametileno-imina, lo que corresponde a la composición del binario descrito en los ejemplos 1 y 2. 150 gr. de esta solución son destilados en un aparato de fraccionamiento bajo 760 mm y el destilado

125. es recogido en 10 porciones aproximadamente iguales. Durante toda la destilación el punto de ebullición permanece constante a 95,5° C. Todas las fracciones son idénticas entre ellas e idénticas a la solución inicial.

E J E M P L O 4.

130.

100 partes de adiponitrilo puro son hidrogenadas en un autoclave de acero en presencia de 75 gr. de amoníaco líquido y de 10 gr. de níquel activo bajo una presión de 105 a 175 Kg/cm² a 130° C. Cuando la absorción de hidrógeno cesa, mostrando que la reacción es completa, el autoclave es

135. refrigerado y el producto sacado con 50 cc. de agua. La solución acuosa es filtrada para separar el catalizador que se lava con 25 cc. de agua. El conjunto del filtrado y de los lavajes es transportado a un aparato de fraccionamiento y



147013

separado como sigue:

140. 1) amoniaco, que se desprende rápidamente cuando la solución es calentada ligeramente por encima de la temperatura ordinaria,
- 2) 16,3 gr. de un producto hirviendo a 95,5° bajo 760mm,
- 3) 65 gr. de agua hirviendo a 100°,
145. 4) 98,1 gr. de hexametilendiamina hirviendo a 104-105°C bajo 27 mm y fundiendo a 40-41°C.

La fracción 2 es el binario precedentemente descrito. La cantidad recogida corresponde a 8,24 gr. de hexametileno-imina. Las transformaciones en hexametileno-imina y hexametileno-diamina son respectivamente 9% y 89,5% de la teoría.

150.

E J E M P L O 5.

Una mezcla binaria de hexametileno-imina y agua, conteniendo 50,58 partes en peso de imina, es calentada a una temperatura comprendida entre 80 y 90°C. La mezcla se separa entonces en dos capas: una superior rica en hexametileno-imina, y una capa inferior acuosa. La capa superior es separada y sometida a la destilación fraccionada bajo 760 mm. Se obtiene ante todo una primera fracción hirviendo a 95,5°, idéntica al binario inicial. Luego se obtiene hexametileno-imina pura, hirviendo a 138°. Repitiendo ese modo operatorio, utilizando cada vez el binario recuperado, se consigue substancialmente toda la hexametileno-imina es estado puro.

155.

160.

Aunque, en los ejemplo precedentes, se haya descrito un binario teniendo una composición y un punto de ebullición fijos bajo 760 mm, se comprenderá que las proporciones relativas de imina y de agua en el binario pueden variar según la presión bajo la cual se efectua la destilación.

165.

Aparte de las mezclas especificadas en los ejemplos, la hexametileno-imina puede ser separada de esas mixturas con otras substancias, tales como los productos diversos,

170.



tomados separadamente o en combinación, obtenidos por hidrogenación catalítica de adiponitrilo, igual que sustancias diferentes como el metanol.

175. Esa separación, desde luego, es acompañada por la destilación de la mezcla azeotrópica binaria hexametilenoimina-agua. El agua puede ser añadida en cantidad suficiente para arrastrar la imina, si nó está presente ya en cuantía que basta. Es también posible, si se desea eliminar tan solo una parte de la imina, añadir la cantidad suficiente de agua para
180. provocar la formación de una mezcla azeotrópica binaria correspondiente a la cantidad de imina que se quiere quitar.

La separación de la hexametileno-imina y de la diamina puede ser grandemente facilitada por la adición de agua en cantidades suficientes para formar el binario, que
185. hierve a una temperatura inferior en mas de 40° a aquella en que hierve la hexametileno-imina pura. Otra ventaja del procedimiento es que empleando un exceso de agua respecto de la cantidad necesaria para la formación del binario, toda la imina puede ser quitada de la mezcla por destilación bajo presión
190. atmosférica sin implicar las pérdidas que se producen necesariamente cuando se destilan las mismas mezclas bajo presión reducida.

Aunque la hexametileno-imina pura, hirviendo a 138° C, pueda ser recuperada de las mezclas binarias según
195. la invención por cualquiera de los métodos conocidos para separar las mezclas agua-imina en sus constituyentes (por ejemplo, los binarios pueden ser tratados mediante sosa o potasa caustica, sólida, para separar una capa de imina substancialmente pura, que es secada entonces sobre sosa
200. cáustica sólida y purificada por destilación), el ejemplo 5 ilustra un nuevo método para efectuar esa separación. Dicho método se funda en la solubilidad de la hexametileno-imina

147013

- 8 -



205. en agua. Con todo y ser soluble en la misma en todas proporciones a la temperatura ordinaria, la solubilidad decrece a temperaturas crecientes. Por ejemplo si se calienta hacia 90°C un binario imina-agua de 50,58%, se separa el binario en dos capas, una superior muy rica en hexametileno-imina y una capa inferior acuosa. La destilación de la capa superior da un poco de binario y de hexametileno-imina pura, como indicado en el ejemplo 5, y repitiendo la operación con el binario recuperado, se puede obtener una separación conveniente.

La hexametileno-imina pura es un producto de valor, teniendo numerosas aplicaciones industriales importantes.

N O T A.
=====

215. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, si como la manera de llevarlo a la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren el principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del mismo y por lo que se solicita patente de invención por veinte años en España: "Procedimiento para la separación de la hexametileno-imina a partir de mezclas que la contienen"; caracterizándose por lo siguiente:
220. 1.- Un procedimiento de separación de la hexametileno-imina de sus mezclas con otras sustancias, consistente en formar una mixtura conteniendo la hexametileno-imina, agua y las dichas otras sustancias; en destilar la mixtura y en recuperar como producto de la destilación una mezcla azeotrópica de agua y de hexametileno-imina; - en llevar la mezcla azeotrópica a una temperatura inferior a su punto de ebullición pero suficiente para provocar la separación de dicha mezcla en dos capas; - en separar la capa superior y en destilarla luego de manera a recuperar como destilado una segunda mezcla azeotrópica
- 225.
- 230.



147013

- 9 -

y a obtener, como residuo de destilación, hexametileno-imina.

2º.- La aplicación del procedimiento según la reivindicación 1, al producto resultante de la hidrogenación catalítica del adiponitrilo.

"Procedimiento para la separación de la hexametileno-imina a partir de mezclas que la contienen"; tal y como queda substancialmente descrito e ilustrado en los dibujos que se acompañan.

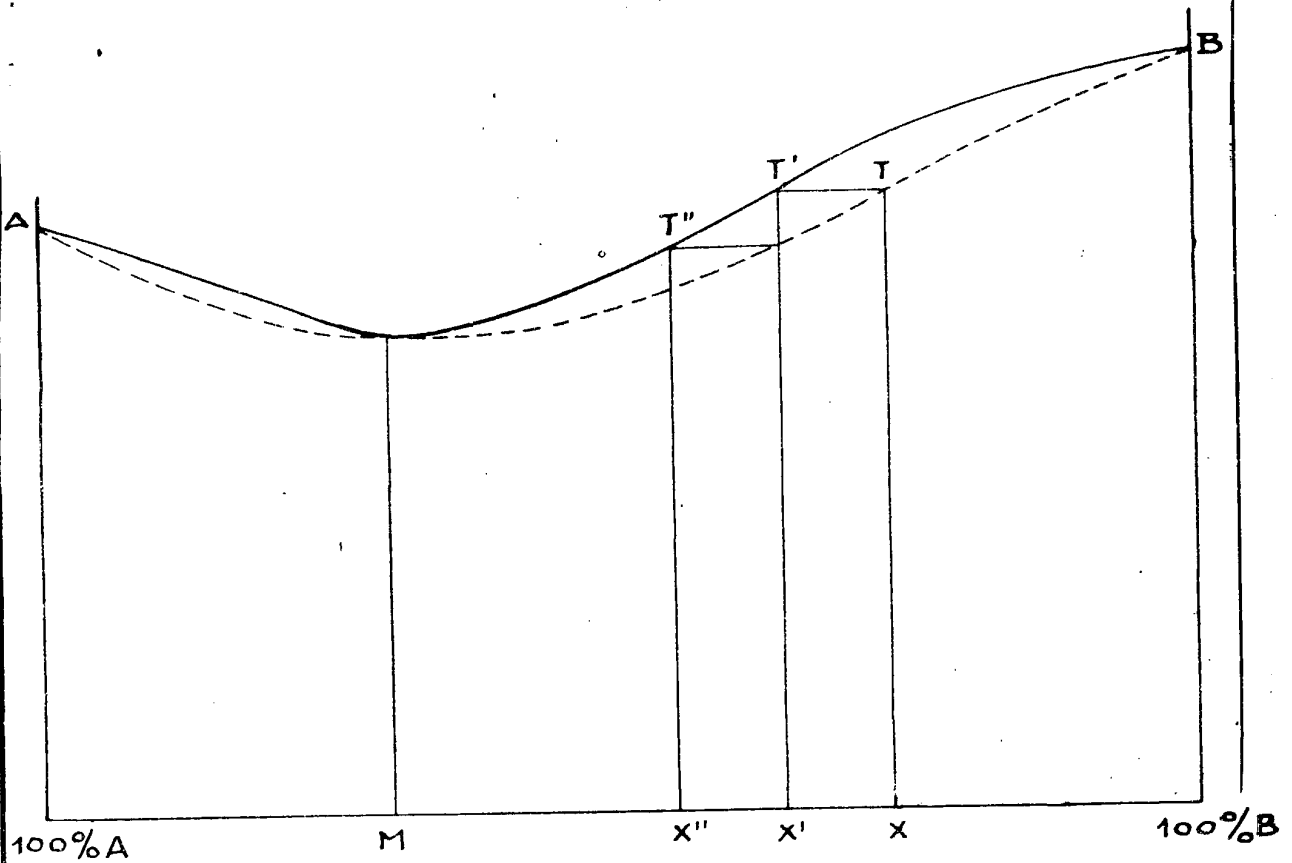
Esta memoria consta de nueve hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 17 de Octubre de 1939.
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

FOR FORER,
de J. Gómez Acebo

147013

147013



Madrid, 17 Octubre 1939.

[Handwritten signature]