

20124

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION CONTINUA DE ETILEN-
DIAMINA DE SU PRODUCTO BRUTO", a favor de la firma italiana
MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHI-
MICA, domiciliada en MILAN (Italia) via F. Turati, 18.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un método para la
separación de etilendiamina del producto bruto, obtenido
por reacción entre el dicloruro de etileno y el amoníaco.

5. Cuando la reacción se lleva a cabo en solución
acuosa, se obtiene un producto bruto que consta de clorhi-
drato de etilendiamina (EDA) junto con etilenaminas supe-
riores, cloruro amónico, amoníaco y agua.

10. Un procedimiento para separar la etilendiamina
(EDA) del producto bruto antes mencionado está descrito
en la Enciclopedia Ullmann, volumen III, página 134 (1953).



Añadiendo al producto bruto NaOH, se libera al amoníaco de cloruro amónico y a las aminas de clorhidratos, con formación simultánea de cloruro sódico; calentando, se libera completamente del amoníaco al producto bruto.

5. Se destila una solución acuosa al 20% de EDA en un evaporador de circulación forzada mientras se alcanza en la caldera una temperatura de 130°C.

La sal, que se precipita en el evaporador, se separa por centrifugación.

10. El filtrado, que contiene las aminas, es rectificado: primeramente se obtiene EDA concentrada, hasta 120°C, bajo presión atmosférica; luego dietilentriamina bruta hasta 120°C/6-8 mm de Hg, y por último trietilentetramina bruta hasta 135°C/6-8 mm de Hg.

15. De sus fracciones puede obtenerse etilendiamina al 78% destilándolo en una torre de placas.

Según Barbieri y Heard (Patente norteamericana No. 2,113,640), el exceso de agua se elimina del producto bruto en un secador de bombo; luego se alimenta el producto bruto a una caldera destiladora, se añade hidróxido sódico y se destilan EDA y aminas superiores, mientras se

20. descarga como residuo cloruro sódico al final de la operación. Según Monackin (Patente norteamericana No. 2,049,467), se evapora agua y cristalizan las sales contenidas en ella

25. (NH_4Cl y clorhidratos). Dichas sales se tratan con álcali y se convierten en aminas, las cuales se destilan.

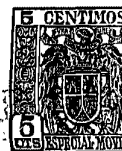
Según Barbieri (Patente norteamericana No. 2,078,555), la solución concentrada se envía a una caldera calentada

30. que contiene un aceite inerte dotado de punto de ebullición elevado; primeramente se elimina agua por destilación,



261241

5. luego se añade hidróxido sódico secado y se destilan las aminas que hierven a temperatura entre 117 y 135°C; por último se destilan en vacío las aminas que hierven a más de 135°C. El haluro sódico permanece en la caldera y es separado del aceite lavándolo con agua.
- La mayor dificultad en la separación de la EDA consiste en eliminar el cloruro sódico, que está presente en grandes cantidades (unas 2 partes en peso de NaCl por 1 parte de las aminas formadas).
10. Los métodos antes mencionados no resuelven satisfactoriamente este problema y presentan uno e incluso más puntos débiles.
- Método Ullmann: según él, la suspensión de la cual se centrifuga la sal, contiene gran cantidad de etilendiamina y por consiguiente junto con la sal se pierde también etilendiamina. Además, la rectificación de las aminas centrifugadas es difícil a causa de la precipitación del cloruro sódico que queda.
15. Método de Barbieri y Heard: la instalación metálica corrientemente usada no puede emplearse para concentrar el producto bruto antes de haberlo neutralizado: es necesario emplear materiales cerámicos o materiales metálicos muy costosos, a causa de la gran acción corrosiva de los clorhidratos concentrados.
20. 25.



Además, la destilación de las aminas es difícil a causa del depósito de todo el cloruro sódico que tiene que ser eliminado al final de la operación.

5. Método Monockin: este método presenta los mismos inconvenientes que el método de Barbieri y Heard.

10. Método Barbieri: según este método, se pone en ciclo un líquido extraño (aceite), que causa inevitablemente polución de las aminas y dificulta la subsiguiente rectificación. Además, no puede separarse la sal por centrifugación, filtración, etc., a causa de las inevitables pérdidas de aceite, de modo que es necesario extraerlo con agua. El lavado con agua elimina también las aminas que se hallan ineludiblemente presentes en el aceite.

15. El invento que aquí se expone proporciona un método para la separación de las aminas del producto bruto, método que evita los inconvenientes antes mencionados.

20. Según nuestro procedimiento, la EDA se separa sin pérdidas, la rectificación de las aminas se efectúa en presencia de sal y se evita la formación de incrustaciones en el concentrador por causa del cloruro sódico.

Según nuestro procedimiento (Figura 1) la solución bruta neutralizada se alimenta a un concentrador (2) que se mantiene a una temperatura que haga que el agua, la EDA y las poliaminas (PA) se evaporen completamente.

25. En el baño se separa cloruro sódico; periódicamente o continuamente se envía a la centrifugadora (3) suspensión de NaCl y la sal (4) es separada del líquido (5) que se vuelve a enviar al concentrador. El líquido del baño se mantiene en circulación forzada por medio de la bomba (6) a través del calentador (7).

30.



Los vapores (8) que salen del concentrador se alimentan continuamente a una columna (9) de la cual se separa vapor (10) como producto de cabeza, y EDA y poliaminas (11) como productos de cola.

5. La separación de las aminas se lleva a cabo en un segundo destilador, sin peligro de que se formen incrustaciones.

10. El baño del concentrador consta en substancia de poliaminas obtenidas de la reacción, ya sea de una solución concentrada de NaOH (30 a 40% de NaOH), ya sea de una mezcla de las mencionadas poliaminas y solución concentrada de NaOH, según las condiciones de trabajo de la fábrica. Trabajando a presión atmosférica, la temperatura de concentración es de 130°C, a fin de evaporar completamente H₂O, EDA y PA del producto bruto.

15. En este caso el producto bruto ha de neutralizarse cuidadosamente, pues de otro modo se acumula una gran cantidad de NaOH, que tiene una acción sumamente corrosiva sobre los materiales de que está compuesta la instalación (acero inoxidable).

20. Después de cierto período de trabajo, el baño consta en substancia de poliaminas y agua.

25. Si el producto bruto contiene un ligero exceso de NaOH (que se ha añadido para agotar elamoníaco), se forma una capa acuosa cáustica debajo de la capa de poliamina oleosa; en este caso, durante la centrifugación de la sal se emplea la capa acuosa del filtrado para neutralizar el producto bruto. Así se evita una acumulación de NaOH en la capa acuosa.

30. Trabajando con presión reducida, es posible



mantener el concentrador a temperatura inferior, por ejemplo a 75°C en 40 Torr; para obtener la evaporación completa.

En este caso, el producto bruto puede contener un ligero exceso de NaOH; entonces se produce una acumulación de NaOH, que sin embargo no corroe más que ligeramente, gracias a la temperatura baja.

5.

Después de cierto período de tiempo, el baño consta de una solución concentrada de NaOH (un 40%).

Nuestro método puede aplicarse también para la separación de EDA obtenida en condiciones anhidras, por reacción entre bicloruro de etileno líquido y amoníaco líquido anhidro.

10.

En efecto, también en este caso se neutraliza generalmente el producto bruto con ayuda de una solución acuosa de NaOH; se obtiene un producto bruto neutro, que contiene agua, cloruro sódico, EDA y PA en calidad de los productos brutos que se han mencionado.

15.

A fin de ilustrar nuestro invento, se exponen a continuación dos ejemplos.

20.

E J E M P L O 1.

El producto bruto, cuidadosamente neutralizado con hidróxido sódico, se alimenta continuamente a un aparato de concentración y cristalización. La composición del producto alimentado es la siguiente:

25.

H ₂ O	=	71,2%
NaCl	=	19,4%
EDA	=	7,0%
PA	=	2,4%

La temperatura del líquido en el concentrador asciende poco a poco hasta 130°C, que es la temperatura

30.



261241

de trabajo a la cual se obtienen todas las aminas en forma de fase vaporosa. La composición del líquido hirviente es la siguiente:

	PA	=	77,0%	en peso
5.	H ₂ O	=	16,0%	"
	NaCl	=	3,8%	"
	EDA	=	3,2%	"

10. El volumen del baño permanece constante en el tiempo; esto es, no existe acumulación de poliaminas. El baño es también químicamente estable; solo tiene un pequeño porcentaje de crestas, que no aumenta con el tiempo.

15. Los cristales de cloruro sódico se separan en el baño y crecen después de cierto período de reposo. Dicho crecimiento se obtiene por medio de un baño que tiene un volumen de 2 m³ por lo menos, para la producción de 1 t/ d/ EDA.

20. Trabajando con un baño de menor volumen, y por consiguiente con períodos de reposo menores, se obtienen cristales de menor tamaño, que se centrifugan con dificultad.

25. Para evitar las incrustaciones, es necesario que la concentración del NaCl suspendido sea superior al 15% (g de NaCl/100 gr de suspensión); trabajando con una bomba de hélice para la circulación, hemos comprobado que la concentración óptima de NaCl es de 40%.

La suspensión se retira continuamente por el fondo del concentrador y se centrifuga.

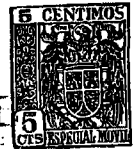
El filtrado vuelve a enviarse a la caldera.

30. Durante la centrifugación es suficiente lavar con una pequeña cantidad de agua, porque el líquido adheri-

-8-

261241

24



do al NaCl consta en esencia de PA y contiene una cantidad muy escasa de EDA.

El líquido de lavado se vuelve a enviar también al concentrador.

5. Los vapores que salen del concentrador constan de:

H ₂ O	=	88,0%
EDA	=	9,0%
PA	=	3,0%
<hr/>		
		100,0%

10. Dichos vapores se envían directamente a una columna continua, de la cual se descarga como producto de cabeza la mayor parte del vapor, exento de EDA, mientras las aminas, junto con el agua restante, se obtienen como productos de cola.

15. Los productos de cola tienen la composición siguiente:

H ₂ O	=	26,4%
EDA	=	55,2%
PA	=	18,4%
<hr/>		
		100,0%

20. Los productos de cola se destilan discontinuamente en una torre de placas en que se obtiene EDA como azeótropo con agua (78% de EDA) y las diversas poliaminas se obtienen más tarde.

25. E J E M P L O 2.

El producto bruto, como en el Ejemplo 1, y que contiene un ligero exceso de sosa cáustica, se alimenta en forma continua a la instalación antes mencionada de concentración y cristalización.

30. La presión de trabajo es 40 Torr; el líquido en

261241 243



el concentrador se mantiene a 75°C a fin de evaporar todas las aminas y el agua del producto bruto.

En condiciones uniformes se presentan dos capas, de las cuales la superior es muy pequeña respecto a la inferior.

5.

La capa superior, oleosa, consta de:

H ₂ O	32,0%
NaOH	3,2%
NaCl	5,6%
EDA	1,5%
PA	57,7%

10.

100,0%

La capa inferior, acuosa, consta de:

H ₂ O	54,0%
NaOH	40,0%
NaCl	4,0%
EDA	0,5%
PA	1,5%

15.

100,0%

20.

Se separa cloruro sódico en la capa inferior, que es sangrada y centrifugada para eliminar el NaCl.

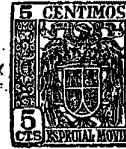
De esta manera no se pierden EDA ni PA, pues la capa acuosa solo contiene una cantidad pequeñísima de ellas.

25.

Durante la centrifugación, se lava cloruro sódico con una pequeña cantidad de agua para recobrar la solución alcalina adherida, que se envía otra vez al concentrador.

30.

Los gases que salen del concentrador y que constan de H₂O, EDA y PA se envían a una torre de fraccionamiento continuo, en vacío; el agua sale por la parte superior de la torre, mientras EDA y PA se descargan por el fondo.



N O T A

26 1 2 4 1

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente italiana No. 16.025/59 del 25 de septiembre de 1959.

5. 1. Un procedimiento para la separación continua de etilendiamina de su producto bruto, obtenido por reacción entre bicloruro de etileno y amoníaco, procedimiento caracterizado por el hecho de que la solución acuosa neutralizada que contiene etilendiamina, aminas superiores y cloruro sódico en suspensión, se envia continuamente a un 10. evaporador que se mantiene a temperatura de 70 a 140°C a presión reducida o substancialmente atmosférica, para hacer que el agua y las aminas alimentadas se evaporen completamente.

15. 2. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el agua y las aminas evaporadas, conforme a lo que se ha dicho antes, se envian como fase vaporosa a una torre de rectificación continua, por cuya parte superior se descarga vapor exento de aminas, mientras por el fondo se descargan 20. las aminas y la solución acuosa concentrada.

3. Un procedimiento para la separación continua de etilendiamina de su producto bruto.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diez páginas foliadas y escritas a máquina por 25. una sola de sus caras, acompañadas de una lámina de dibujos.

Madrid, a 24 de septiembre de 1960.

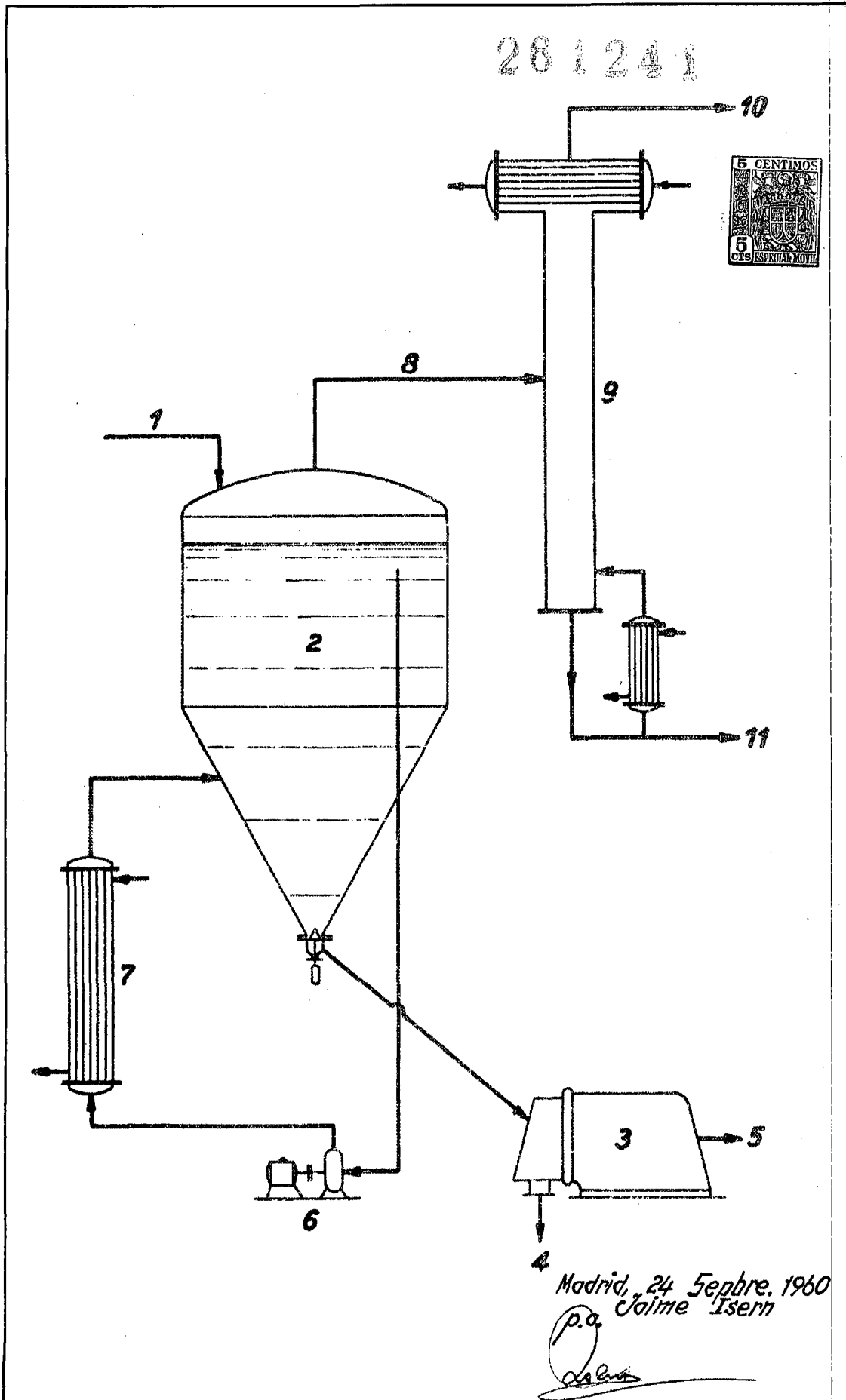
MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA.

p. a.

R/pp.

26 1 2 4 1
26 SEP 27 1960
MARCA REGISTRADA
WALLEN

261241



Madrid, 24 Septiembre 1960
p.o. Jaime Isern

[Handwritten signature]