

384885

SECCION TECNICA
CLASIFICACION P.C.
CLASE <u>6.07</u>
SUBCLASE <u>b</u>

26



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

384885

por "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE HEXAMETILENDIAMINA", a favor de la firma italiana SOCIETA RHODIATOCE S.p.A., residente en MILAN (Italia), Piazza Ercolea 15.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento perfeccionado para la hidrogenación catalítica, en fase líquida, del adiponitrilo en hexametilendiamina, por medio de catalizador de Raney finamente dividido.

5. Se sabe que la hexametilendiamina puede obtenerse mediante hidrogenación del adiponitrilo en presencia de catalizadores de Raney y otras sustancias, como el amoníaco (solo o junto con disolventes como metanol, etanol, tolueno, etc.) o de sosa cáustica junto con disolventes como, por ejemplo, el etanol o asimismo la propia hexametilendiamina que se utiliza, en particular, como vehículo para la introducción del catalizador en la zona de reacción.
- 10.

El invento tiene por finalidad proporcionar un

384885

26



procedimiento que permite eliminar el empleo de disolventes costosos, incluyendo la hexametilendiamina, y evitar por consiguiente la introducción en el sistema de sustancias que, una vez extraídas, deben ser reciclizadas a este sistema

5. después de tratamientos apropiados.

Otro objeto del invento es proporcionar un procedimiento que permite obtener, con rendimientos elevados, hexametilendiamina de escaso contenido de impurezas y que requiere escaso consumo de catalizador.

10.

Se ha hallado con sorpresa que es posible lograr los fines citados antes a condición de que la hidrogenación se desarrolle en un medio reaccional que, además de la hexametilendiamina producida por la reacción, contenga catalizador, agua y un álcali cáustico en proporciones determinadas, y que cuando no se respetan estas proporciones, se obtienen resultados peores tanto en el rendimiento como en la calidad de la hexametilendiamina.

15.

Estas proporciones del catalizador, el agua y el álcali cáustico en el medio de reacción se mantienen constantes introduciendo las sustancias citadas antes en cantidades que corresponden a las que se descargan del reactor.

20.

El procedimiento de acuerdo con este invento se realiza con presiones de 20 a 50 atmósferas y temperaturas de 60 a 100°C y se lleva a cabo introduciendo el hidrógeno molecular y el adiponitrilo tal cual en un medio de reacción

25.

= 3 =

384885



líquido que comprende, además de la hexametilendiamina producida, agua, un álcali caústico y catalizador de Raney finamente dividido, disperso en los componentes líquidos del medio.

5. El catalizador, que puede ser níquel de Raney tal cual o que contenga pequeñas cantidades de otros metales (como, por ejemplo, cromo), experimenta una desactivación en el curso de la hidrogenación. Para mantener una actividad catalítica determinada de la masa del catalizador, es por lo tanto necesario reemplazar progresivamente el catalizador en el medio reaccional. Este reemplazo se realiza introduciendo catalizador fresco en el reactor y descargando una cantidad de medio reaccional que contenga una cantidad de catalizador igual a la introducida.
10. El catalizador introducido puede estar compuesto igualmente por una mezcla de catalizador fresco y catalizador ya utilizado en un ciclo anterior de hidrogenación, sometido, antes de la reutilización, tan solo a un lavado en condiciones apropiadas.
15. Para alcanzar los fines que se han indicado, el medio de reacción debe contener:
- una cantidad de catalizador superior a una parte por 100 partes (en peso) del medio reaccional líquido (hexametilendiamina, agua y álcali caústico); el límite superior está determinado únicamente por la fluidez del medio reaccional;
20. el intervalo preferido está comprendido entre 3 y 30 partes
- 25.

384885

26



- por 100 partes de medio reaccional líquido;
- una cantidad de álcali cáustico (por ejemplo sosa cáustica) comprendida entre 0,2 y 12 moles por kilogramo de catalizador y, preferentemente, entre 1 y 3 moles por kilogramo de catalizador;
- 5.
- y una cantidad de agua comprendida entre 2 y 130 moles por mol de álcali cáustico y, preferentemente, entre 7 y 70 moles por mol de álcali cáustico.

- Por lo que atañe al tipo de álcali cáustico que se
10. ha de emplear, es útil precisar que pueden utilizarse con resultados idénticos los hidróxidos de todos los metales alcalinos. Sin embargo, en la descripción que sigue se alude únicamente a la sosa cáustica. La parte líquida del medio reaccional, en las condiciones operatorias especificadas
15. antes y en la gama preferida de la relación de agua-sosa cáustica, está constituida por dos fases. Una de las fases, cuya proporción está comprendida entre 0,5 y 5 partes por 100 partes de la otra fase, se compone de una solución acuosa de sosa cáustica de concentración entre 25% y 55% en peso;
20. mientras que la otra fase está constituida por hexametilendiamina que contiene agua y cantidades muy pequeñas de sosa cáustica. La solución acuosa de sosa cáustica, que constituye la fase más pesada, está englobada en su mayor parte en el catalizador. El procedimiento de hidrogenación según
25. este invento puede efectuarse de manera discontinua, pero



384885

es particularmente apto para la actuación en continuo.

Los dispositivos para la puesta en práctica del procedimiento continuo son conocidos; un ejemplo de ellos, que no limita el alcance del invento, se expone en el dibujo

5. adjunto. En particular, la instalación está constituida fundamentalmente por una reactor tubular vertical 1, provisto por dentro de un dispositivo con eyector 2, capaz de favorecer la agitación del medio reaccional causada por la corriente de hidrógeno; y en la parte alta, otros dispositivos 3 y 4
10. que permiten separar el gas del líquido y extraer del reactor producto hidrogenado con escaso contenido de catalizador, con lo cual es posible mantener en el medio reaccional concentraciones relativamente altas de catalizador, por ejemplo de 10 a 20 partes de catalizador por 100 partes (en peso) del
15. medio reaccional líquido.

- La instalación comprende además una bomba de reciclización del gas 5 y los conductos para introducir en el reactor el adiponitrilo 6, la suspensión acuosa del catalizador 7, la solución acuosa de sosa cáustica 8 y el hidrógeno 9. El hidrógeno consumido se reemplaza mediante la introducción por
20. el conducto 10.

- Por el conducto 11 se efectua una purga de una parte del gas; esta purga tiene por objeto mantener por encima de un valor dado el contenido de hidrógeno en el gas de reciclización.
- 25.

Por el conducto 12 se descarga la hexametilendiami-

384885

23



na producida clarificada.

Por el conducto 13 se descarga una cantidad del medio reaccional cuyo contenido de catalizador responde a la cantidad introducida por el conducto 7; de esta manera se

5. mantiene constante la concentración de catalizador en el medio reaccional.

El procedimiento permite, actuando en las condiciones preferidas, obtener hexametilendiamina con escaso contenido de impurezas y con rendimiento casi cuantitativos. Sin

10. embargo, aún actuando fuera de la gama preferida en las relaciones agua/sosa cáustica y sosa cáustica/catalizador en el medio reaccional, no se advierten diferencias elevadas desde el punto de vista del rendimiento en hexametilendiamina. Por

15. el contrario, los resultados son sensiblemente diferentes si se tiene en cuenta, no solo el rendimiento, sino también la calidad de la hexametilendiamina obtenida.

Actuando con un medio reaccional que contenga catalizador, sosa cáustica y agua en proporciones que estén fuera de los límites reivindicados, se obtienen asimismo un rendimiento en hexametilendiamina sensiblemente más débil.

- 20.

= 7 =

384885



EJEMPLO 1

En un reactor tal como el que se ha descrito antes, que contiene una mezcla constituida por (composición en peso):

- hexametilendiamina;
- 5. - catalizador: níquel de Raney que contiene cromo, 12 partes por 100 partes de medio reaccional líquido (hexametilendiamina, agua y sosa cáustica);
- sosa cáustica: 1,25 moles por kilogramo de catalizador (0,6% respecto al medio reaccional líquido);
- 10. - y agua: 14,9 moles por mol de sosa cáustica (4% respecto al medio reaccional líquido);

- mantenida bajo agitación por medio de una corriente de hidrógeno a temperatura de 75°C y presión de 30 atmósferas, se introducen: adiponitrilo (30 kg/hora), una suspensión acuosa
- 15. de catalizador (0,87 kg/hora; 26 partes de catalizador por 100 partes de agua) y una solución acuosa de sosa cáustica (0,66 kg/hora; concentración de la sosa cáustica en la solución, 2% aproximadamente).

- Por el conducto 12 se descargan 31,9 kg/hora de
- 20. líquido que contiene 30,6 kg de hexametilendiamina y pequeñas cantidades de catalizador, que se separan por filtración.

Por el conducto 13 se descargarán 1,6 kg/hora de medio reaccional que contiene 0,17 kg de catalizador, lo que corresponde aproximadamente a la cantidad de catalizador intro-



384885

ducida. El catalizador se separa y se lava con agua. La hexametilendiamina recuperada por lavado se une a la eliminada por el conducto 12. El catalizador lavado se reutiliza para preparar el catalizador fresco que se ha de introducir por el conducto 7.

La cantidad de hexametilendiamina producida en una hora es de 32 kg; el rendimiento respecto al adiponitrilo es por lo tanto de 99,2%. Estos resultados se refieren a un período de actuación de 800 horas.

10. El contenido de productos secundarios en la hexametilendiamina es muy bajo. Particularmente, la suma de las cantidades de amoníaco, hexametilenimina y épsilon-aminocapronitrilo (expresados como amoníaco) es de 400 p.p.m. aproximadamente; la cantidad de residuo no destilable y de productos con punto de ebullición alto es de 0,3%.

Actuando tal como se ha descrito antes, el consumo de catalizador fresco es de 0,6 partes por 100 partes de adiponitrilo hidrogenado.

20. En otra operación, efectuada con la misma instalación y en las mismas condiciones y en la que se ha utilizado, en lugar de catalizador fresco, una mezcla de catalizador fresco y catalizador ya utilizado en un ciclo anterior de hidrogenación y sometido a lavado sencillo antes de reutilizarlo, se han obtenido los mismos resultados por lo que atañe al rendimiento y a la calidad de la hexametilendiamina y se ha alcanzado un consumo de catalizador fresco todavía más bajo:

384885



0,3 partes por 100 partes de adiponitrilo hidrogenado.

5. A continuación se exponen otros ejemplos para demostrar que se obtienen peores resultados cuando la hidrogenación se efectúa en un medio reaccional cuyas relaciones de agua/sosa cáustica y sosa cáustica/catalizador se hallan en el límite del intervalo preferido.

EJEMPLO 2

10. Se efectuó la hidrogenación con el mismo equipo y en las mismas condiciones que se han indicado para el Ejemplo 1, salvo que se utilizó una relación sosa cáustica/catalizador (0,73 moles de sosa cáustica por kilogramos de catalizador) más baja que el límite inferior del intervalo preferido. La reducción de esta relación se obtuvo disminuyendo únicamente la cantidad de sosa cáustica en el medio reaccional (0,35% respecto al medio reaccional líquido).

15. La relación agua/sosa cáustica (25,4 moles de agua por mol de sosa cáustica) se hallaba en el intervalo preferido.

El rendimiento en hexametildiamina fue de 97,2%.

20. La calidad de la hexametildiamina resultó notablemente inferior a la calidad de la obtenida en el Ejemplo 1, particularmente en el aspecto del contenido de amoníaco, de hexametenimina y de épsilon-aminocapronitrilo. La suma de las cantidades de estas impurezas (expresadas como amoníaco)

384885

26



fue superior a 2000 p.p.m.

EJEMPLO 3

5. La hidrogenación se efectuó con el mismo equipo y en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, pero se adoptó una relación de sosa cáustica/catalizador (3,55 moles de sosa cáustica por kg de catalizador) más alta que el límite superior del intervalo preferido.

10. El aumento de esta relación se obtuvo aumentando la cantidad de sosa cáustica en el medio reaccional (1,7% respecto al medio reaccional líquido). La relación agua/sosa cáustica (18,3 moles de agua por mol de sosa cáustica) se mantuvo en el intervalo preferido aumentando la concentración de agua en el medio reaccional (14% respecto al medio reaccional líquido).

15. La hexametilendimina obtenida es de calidad inferior; en efecto, la suma del contenido de amoníaco, de hexametilendimina y de épsilon-aminocapronitrilo (expresados como amoníaco) es superior a 3000 p.p.m.

EJEMPLO 4

20. Se efectuó la hidrogenación con el mismo equipo y en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, pero se adoptó una relación de agua/sosa cáustica inferior en el medio reac-

384885

26



5. cional (5,55 moles de agua por mol de sosa cáustica). La disminución de esta relación se obtuvo disminuyendo únicamente la cantidad de agua en el medio reaccional (1,5% respecto al medio reaccional líquido). La calidad de la hexametildiamina fue netamente inferior a la calidad de la obtenida en las condiciones del Ejemplo 1. En particular, la suma de los contenidos de amoníaco, hexametilamina y épsilon-aminocapronitrilo (expresados como amoníaco) fue de 3000 p.p.m.

EJEMPLO 5

10. Se efectuó la hidrogenación en el mismo equipo y en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, salvo que se adoptó una relación de agua/sosa cáustica superior en el medio reaccional (89 moles de agua por mol de sosa cáustica). El aumento de esta relación se obtuvo aumentando la cantidad
15. de agua en el medio reaccional (24% respecto al medio reaccional líquido). Se obtuvo un rendimiento en hexametildiamina de 95,3%. La calidad de la hexametildiamina fue notablemente inferior a la calidad de la obtenida en el Ejemplo 1. En particular, la suma de los contenidos de amoníaco, hexametilamina y épsilon-aminocapronitrilo (expresados como amoníaco) fue superior a 4000 p.p.m.
- 20.

384885

26



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana núm. 53.940-A/69 del 7 de Noviembre de 1969.

5. 1. Procedimiento para la fabricación de hexametilendiamina por hidrogenación catalítica de adiponitrilo en fase líquida, con presiones comprendidas entre 20 y 50 atmósferas y temperaturas comprendidas entre 60 y 100°C, en presencia de un catalizador de Raney finamente dividido y de álcalis cáusticos,
10. caracterizado por introducirse el hidrógeno y el adiponitrilo tal cual en un medio reaccional líquido constituido por hexametilendiamina, agua, un álcali cáustico y un catalizador, mientras se mantiene el contenido de álcali cáustico entre 0,2 y 12 moles por kg de catalizador y el contenido de agua
15. entre 2 y 130 moles por mol de álcali cáustico.

2. Procedimiento para la fabricación de hexametilendiamina.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 12 hojas foliadas y escritas

384805

26



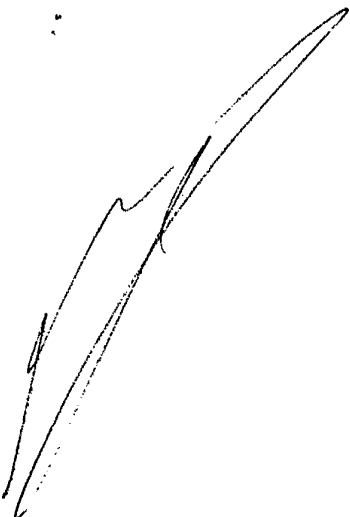
a máquina por una sola cara.

Madrid, a 26 de Octubre de 1970

p.a.

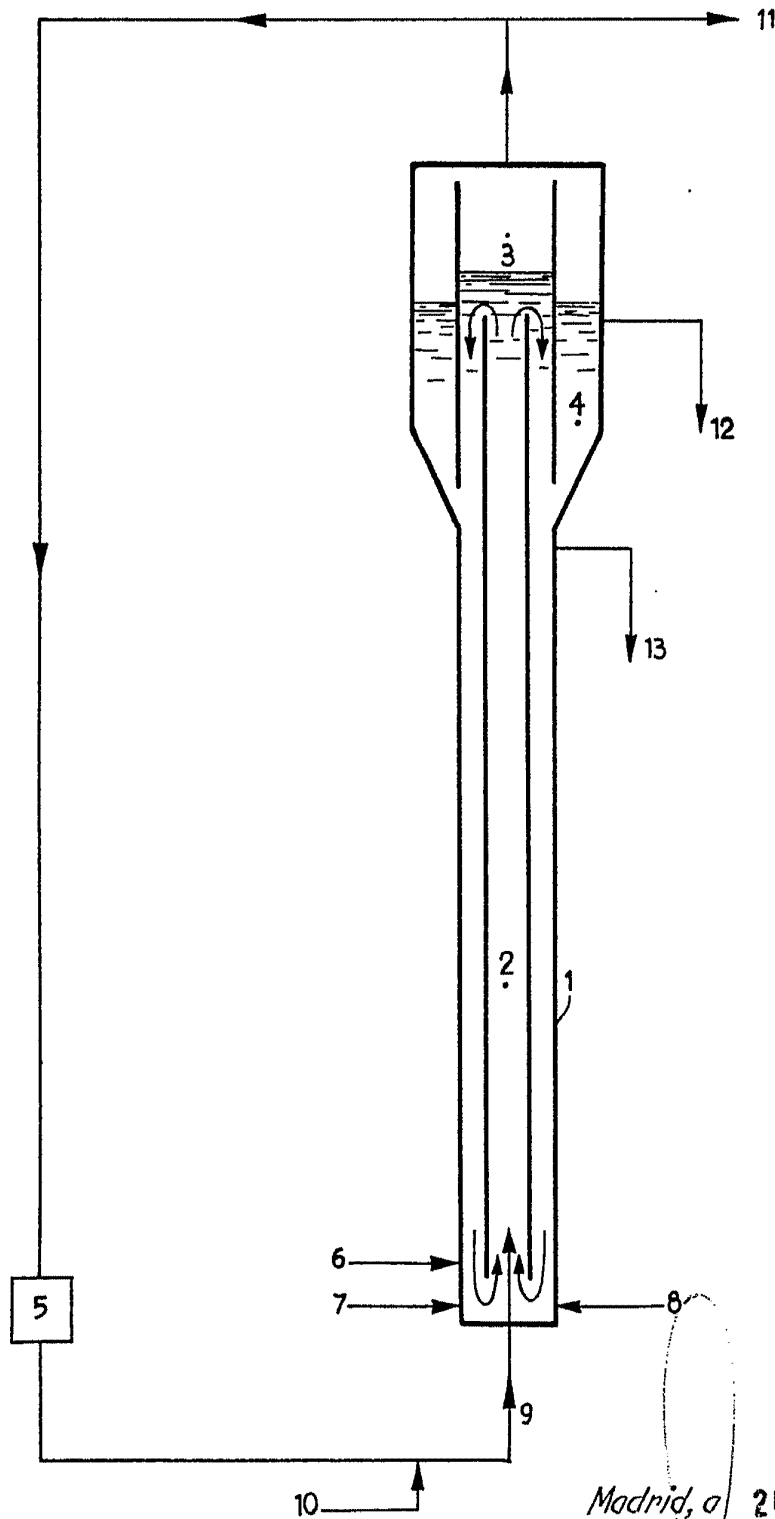
JAIME ISERN

Firmado: JOSE RODRIGUEZ



70-3349-B

384885



Madrid, a 26 OCT. 1970

p.a.

JAIMIE IBERN

P. P. ENCUENTRO EN EL REGISTRO