

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 114**

51 Int. Cl.:
C07C 209/48 (2006.01)
C07C 211/11 (2006.01)
B01J 10/00 (2006.01)
B01J 8/20 (2006.01)
B01D 3/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06819191 .5**
96 Fecha de presentación: **31.10.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1945603**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.07.2008**

54 Título: **Procedimiento para la síntesis de N,N-dimetil-1,3-diaminopropanos (DMAPA)**

30 Prioridad:
03.11.2005 DE 102005052457

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.06.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
ERNST, Martin;
OEHLENSCHLÄGER, Steffen;
KUHNKE, Frank;
ROSS, Karl-Heinz;
DEEG, Roland y
MELDER, Johann-Peter

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 384 114 T3

DESCRIPCION

Procedimiento para la síntesis de N,N-dimetil-1,3-diaminopropanos (DMAPA)

5 La presente invención se refiere a dispositivos y a procedimientos para la obtención a gran escala de una diamina partiendo de un correspondiente alquénitrilo, que contiene al menos un doble enlace C-C, así como al empleo de los dispositivos.

Diaminas constituyen un importante grupo químico que se emplea del modo más diverso como sustancias de partida, productos intermedios o finales. A modo de ejemplo, diaminas son componentes importantes en la síntesis de poliamida y otras reacciones de policondensación.

10 En especial 3-dimetilaminopropilamina (DMAPA, N,N-dimetil-1,3-diaminopropano) constituye un importante producto intermedio para la producción técnica, a modo de ejemplo, de jabones engrasantes. DMAPA sirve además como producto de partida para la obtención de agentes de coagulación, y presentará incluso propiedades anticorrosivas.

Frecuentemente se obtienen diaminas, al igual que sus análogos de amina, mediante reducción de nitrilos. Esta reacción es especialmente ventajosa si se deben obtener aminas primarias.

15 A modo de ejemplo la WO-A 2004/060853, así como la WO-A 2004/060039 y la US4172091, describen el hidrogenado catalítico de 3-dimetilaminopropionitrilo (DMAPN) para dar DMAPA.

La EP-A 0913388 describe el hidrogenado de nitrilos para la obtención de aminas con ayuda de un catalizador de cobalto.

A pesar de los métodos descritos para la reducción de nitrilos para dar aminas o diaminas, no se sabe como se puede poner a disposición un correspondiente nitrilo.

20 Por lo tanto, existía la necesidad de poner a disposición un procedimiento integral que fuera apto para generar diaminas de modo especialmente eficiente, partiendo de eductos relativamente simples.

En este caso son significativos en especial procedimientos que se emplean a escala industrial, ya que frecuentemente una ampliación simple de ensayos de laboratorio por encima de la escala técnica no conduce a resultados deseados.

25 Por consiguiente, una tarea de la presente invención consiste en poner a disposición un procedimiento a escala industrial, que permitiera la obtención de diaminas de modo especialmente eficiente.

El problema se soluciona mediante un procedimiento para la obtención a escala industrial de una diamina partiendo de un correspondiente alquénitrilo, que contiene al menos un doble enlace C-C, que comprende los pasos

30 (a) reacción de alquénitrilo en un primer reactor con una correspondiente monoamina bajo adición exotérmica de monoamina a al menos un doble enlace para dar un aminoalquilnitrilo, disponiéndose la monoamina, así como agua, y añadiéndose el alquénitrilo;

(b) evaporación de alquénitrilo no transformado y monoamina para la concentración del producto de aminoalquilnitrilo en la cola del primer reactor;

(c) transformación del producto de cola de aminoalquilnitrilo del paso (b) en un segundo reactor;

35 (d) hidrogenado catalítico discontinuo del aminoalquilnitrilo transformado en el paso (c) para dar la diamina en el segundo reactor, disponiéndose para cada carga un catalizador apropiado para el hidrogenado de nitrilos para dar aminas, así como agua, la diamina deseada y una base, alimentándose el segundo reactor con hidrógeno, y añadiéndose con dosificación el aminoalquilnitrilo transformado en el paso (c); y

(e) obtención de la diamina, y en caso dado repetición de los pasos (a) a (e).

40 Esto es, se ha mostrado que un procedimiento a gran escala, basado en los pasos de procedimiento citados anteriormente, se puede emplear de modo especialmente eficiente respecto a rendimiento, selectividad, balance de energía, balance económico, así como bajo aspectos económicos, y otros parámetros importantes.

El procedimiento está motivado por una síntesis de dos etapas de una diamina. En el primer paso se hace reaccionar un alquénitrilo, que contiene al menos un doble enlace C-C, con una monoamina primaria o

secundaria, de modo que la amina se adiciona al doble enlace C-C. El aminoalquilnitrilo obtenido a partir de esta reacción se reduce en un paso adicional para dar la diamina deseada con ayuda de hidrógeno.

En el ámbito de la presente invención, los conceptos "alquenilnitrilo correspondiente", así como "monoamina correspondiente", significan que éstos se seleccionan de modo que según los dos pasos de síntesis descritos anteriormente se obtiene la diamina con la fórmula estructural deseada.

A modo de ejemplo, si en el caso de alquenilnitrilo se trata de nitrilo de ácido acrílico (ACN), y en el caso de la monoamina se trata de dimetilamina (DMA), en primer lugar se efectúa una reacción de eductos para dar 3-dimetilaminopropionitrilo (DMAPN). El subsiguiente hidrogenado proporciona 3-dimetilaminopropilamina (DMAPA). Dicho de otro modo, para el caso en que se desee DMAPA, es claramente evidente que el correspondiente alquenilnitrilo debe ser ACN, y la correspondiente monoamina debe ser DMA.

El alquenilnitrilo es preferentemente un alqueno con 2 a 4 átomos de carbono, que puede ser de cadena lineal o ramificado, en el que un átomo de hidrógeno puede estar substituido por el grupo ciano.

El concepto alqueno con 2 a 4 átomos de carbono significa un alqueno con dos a cuatro átomos de carbono, que contiene al menos un doble enlace C-C. De modo preferente está presente un doble enlace C-C exactamente en posición α,β respecto al grupo ciano. Son ejemplos de alquenos con 2 a 4 átomos de carbono eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, 2-metilpropeno.

Son ejemplos de nitrilos acrilnitrilo, nitrilo de ácido but-2-enoico, nitrilo de ácido metacrílico, nitrilo de ácido pent-2-enoico, nitrilo de ácido 2-etilacrílico, nitrilo de ácido 2-metilbut-2-enoico, así como nitrilo de ácido 3-metilbut-2-enoico.

Es preferente ACN.

En el caso de la monoamina se trata preferentemente de una amina primaria o secundaria de la fórmula general R^1R^2NH , en la que R^1 , R^2 , independientemente entre sí, son H o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, con la condición de que al menos un resto R^1 , R^2 no sea hidrógeno.

Alquilo con 1 a 4 átomos de carbono significa metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, 1-n-butilo, 2-n-butilo, i-butilo, t-butilo.

Es preferente DMA.

En tanto en el caso de alquenilnitrilo se trate de ACN, y en el caso de la monoamina se trate de dimetilamina, como diamina deseada resulta DMAPA, que es preferente.

En el ámbito de la presente invención, el concepto "obtención a escala industrial" significa que en la reacción de alquenilnitrilo, así como en el hidrogenado de aminoalquilnitrilo, se emplea por reacción una cantidad mínima en el orden de magnitud de 100 kg, preferentemente 1 t.

El paso (a) del procedimiento según la invención se refiere a la reacción de alquenilnitrilo en un primer reactor con una correspondiente monoamina bajo adición exotérmica de monoamina a al menos un doble enlace para dar un aminoalquilnitrilo, disponiéndose la monoamina, así como agua, y alimentándose el alquenilnitrilo.

La reacción se desarrolla preferentemente en una columna de burbujas.

Además es preferente que la monoamina se disponga en exceso estequiométrico, también tras adición completa. Ya que la monoamina se dispone y el alquenilnitrilo se añade a la mezcla de reacción, esto es válido igualmente para el tiempo de adición de alquenilnitrilo. De este modo se puede garantizar que se inhiba en lo posible la polimerización de alquenilnitrilo. El exceso de monoamina respecto a alquenilnitrilo asciende preferentemente al menos a un 1 % en moles, de modo más preferente al menos un 2,5 % en moles, además de modo más preferente al menos un 5 % en moles, y de modo especialmente preferente al menos un 10 % en moles.

La reacción en el paso (a) se puede efectuar bajo calor de ebullición y bajo recirculación de monoamina. Mediante las burbujas de gas ascendentes en el primer reactor se puede efectuar un mejor entremezclado de la mezcla de reacción, y la descarga de calor se puede efectuar de modo especialmente económico.

Para la reacción en el paso (a) del procedimiento según la invención se dispone agua, además de la monoamina, que constituye el educto. En este caso se emplea preferentemente, referido a la monoamina, a lo sumo un 20 % en moles, de modo más preferente a lo sumo un 15 % en moles, y de modo especialmente preferente no más de aproximadamente un 10 % en moles de agua.

Debido al agua presente, ésta puede servir como compuesto de punto de ebullición intermedio, lo que facilita la eliminación de monoamina, así como su condensación, a modo de ejemplo en un refrigerante de reflujo. Además, el agua puede servir como catalizador para la adición de monoamina al doble enlace de alqueniitrilo.

5 La reacción exotérmica en la reacción de alqueniitrilo en el paso (a) se puede controlar de modo que la reacción se lleve a casa bajo reflujo de monoamina. Esto se puede realizar, a modo de ejemplo, mediante un refrigerante de reflujo. Además de la monoamina, en este caso llega adicionalmente agua a la fase de vapor, mientras que en la cola del primer reactor permanece el aminoalqueniitrilo formado. La reacción se lleva a cabo ventajosamente de modo que la temperatura de cola en el paso (a) se mantiene por debajo de 130°C, preferentemente por debajo de 120°C, de modo más preferente por debajo de 100°C. Esto es válido en especial en la obtención de DMAPA.

10 Además es ventajoso que la temperatura de cola permanezca constante. Ventajosamente, la temperatura de cola se mantiene constante mediante una reducción de presión controlada por temperatura y/o bajo la temperatura máxima. En especial esto se puede conseguir para el caso de obtención de DMAPN mediante reducción de presión de 5 a 1 bar (sobrepresión).

Tras adición completa de alqueniitrilo se prosigue típicamente la reacción para completar la conversión.

15 El procedimiento según la invención es apropiado en especial como procedimiento integral, que comprende tanto la reacción de un alqueniitrilo con una monoamina, como también el subsiguiente hidrogenado del producto intermedio aminoalqueniitrilo formado. No obstante, el paso de procedimiento de reacción por sí mismo representa ya un procedimiento ventajoso. Por consiguiente, otro aspecto de la presente invención es el paso (a) en sí mismo descrito anteriormente, en caso dado con el paso (b) explicado más detalladamente a continuación.

20 El paso de procedimiento (b) del procedimiento según la invención se refiere a la evaporación de alqueniitrilo no transformado y monoamina para la concentración del producto aminoalqueniitrilo en la cola del primer reactor. Una vez efectuada la reacción se deben eliminar los eductos no transformados. Esto se puede efectuar mediante calentamiento del contenido del reactor, evaporándose predominantemente la monoamina, y parcialmente agua. No obstante, en este caso se puede encontrar igualmente una fracción reducida de agua de aminoalqueniitrilo en la fase de vapor. Mediante la evaporación de eductos se efectúa la concentración del producto aminoalqueniitrilo en la cola. Los componentes separados a través de la cabeza de la instalación monoamina, agua, así como algo de aminoalqueniitrilo, se pueden condensar y disponer, al menos parcialmente, de nuevo en una reacción subsiguiente para un paso (a). Para realizar esto se almacena de manera intermedia típicamente el condensado en un depósito. El aminoalqueniitrilo obtenido de este modo en la cola presenta ventajosamente una fracción ponderal máxima de monoamina y agua de un 5 % en peso en cada caso, preferentemente a lo sumo un 3 % en peso en cada caso, en especial a lo sumo un 2 % en peso en cada caso.

El aminoalqueniitrilo se traslada entonces a un segundo reactor en el paso (c) del procedimiento según la invención. Esto se puede efectuar mediante traslado directo de los reactores unidos con un correspondiente conducto tubular. No obstante, típicamente se almacena de manera intermedia en primer lugar el aminoalqueniitrilo en un tanque de almacenaje. Una ventaja de la invención consiste en que el producto intermedio aminoalqueniitrilo, obtenido en el paso (a) del procedimiento según la invención, presenta una pureza suficiente para ser empleado en el paso de hidrogenado subsiguiente. Únicamente se efectuará un paso de filtración para separar componentes sólidos correspondientemente. Por lo tanto, se debe considerar una forma de ejecución preferente del procedimiento según la invención el no efectuar pasos de purificación adicionales, además de un paso de filtración, en la transformación de aminoalqueniitrilo, que se transforma correspondientemente en el paso (c).

En el paso (d) del procedimiento según la invención se efectúa el hidrogenado catalítico de aminoalqueniitrilo transformado en el paso (c) para dar la diamina en el segundo reactor, disponiéndose para cada carga un catalizador apropiado para el hidrogenado de nitrilos para dar aminas, así como agua, la diamina deseada y una base, alimentándose el segundo reactor con hidrógeno, y añadiéndose con dosificación el aminoalqueniitrilo transformado en el paso (c).

Por consiguiente, el procedimiento según la invención comprende dos pasos de reacción. No obstante, del mismo modo, ya es ventajoso el procedimiento de hidrogenado, que se describe en el paso (d), en caso dado junto con un paso para la obtención de diamina. Por lo tanto, otro aspecto de la presente invención es el hidrogenado catalítico discontinuo descrito más detalladamente a continuación, en caso dado junto con el paso de obtención de diamina.

50 La diamina obtenida en el hidrogenado se debe disponer al menos en cantidades reducidas en el hidrogenado, para garantizar un desarrollo de hidrogenado regulado.

Es preferente que en el paso (d) se disponga el catalizador en la mezcla de reacción en al menos un 1 % en peso, referido al aminoalqueniitrilo añadido en suma. El contenido mínimo asciende preferentemente a un 1,25 % en peso, de modo más preferente a un 1,5 % en peso. Una concentración de catalizador relativamente elevada en el reactor

puede aumentar la selectividad, así como el tiempo de vida del catalizador. Referido a la mezcla dispuesta al comienzo, la fracción de catalizador puede ascender a hasta un 20 % en peso, preferentemente a un 15 % en peso.

El catalizador empleado para el hidrogenado puede ser en principio cualquier catalizador apropiado para el hidrogenado de nitrilos para dar aminas. Tal catalizador puede contener, a modo de ejemplo, níquel, a modo de ejemplo como níquel Raney. En el estado de la técnica son conocidos numerosos catalizadores. Se describen catalizadores apropiados, a modo de ejemplo, en la EP-A 913 388, la WO-A 2004/060039, la WO-A 2004/060853, la US-A 4 739 120, la JP-A 38 21 353, la US-A 2 449 035, la US-A 4 375 003, la EP-A 1 050 527, así como la DE 70877.

Es ventajoso que el hidrogenado catalítico discontinuo en el paso (d) del procedimiento según la invención se lleve a cabo en el sentido de que en dicho paso se añada para una o varias de las siguientes cargas (lotes) la cantidad de catalizador a la cantidad de catalizador que se encuentra ya en el segundo reactor. Esto significa que no después de cada carga se substituya la cantidad de catalizador total. En este caso, la adición se puede llevar a cabo a determinados intervalos, a modo de ejemplo después de diez cargas. No obstante, del mismo modo es posible que después de cada carga se efectúe una adición de cantidad de catalizador. Ventajosamente se substituye la cantidad de catalizador total tras ciclos relativamente frecuentes. La substitución completa de catalizador tiene lugar preferentemente después de un mínimo de 50 ciclos (puesta en práctica del paso (a) a (e)). De modo más preferente, la substitución de catalizador completa tiene lugar después de un mínimo de 100, de modo más preferente después de al menos 150 cargas.

Para la puesta en práctica del hidrogenado catalítico discontinuo en el paso (d) del procedimiento según la invención se alimenta el segundo reactor con hidrógeno. Además se añade el aminoalquilnitrilo como educto. La reacción en el paso (d) se lleva a cabo preferentemente de modo que en cualquier momento está presente hidrógeno en exceso estequiométrico. Este exceso estequiométrico asciende preferentemente al menos a un 5 % en moles, de modo más preferente al menos un 15 % en moles, además de modo más preferente al menos un 20 % en moles. El exceso de hidrógeno se puede alimentar a presión a continuación mediante presión continua o discontinua.

En la reacción en el paso (d) del procedimiento según la invención se emplea una base. Esta base es preferentemente un hidróxido metálico alcalino, en especial hidróxido potásico, hidróxido sódico, así como mezclas de los mismos.

Una vez concluido el hidrogenado se efectúa como paso (e) del procedimiento según la invención la obtención de la diamina deseada, así como, en caso dado, la repetición de los pasos (a) a (e).

La obtención de diamina en el paso (e) se puede efectuar mediante destilación.

Es razonable que el producto de reacción se filtre y se traslade a una columna de destilación antes de la destilación. En este caso se ha mostrado ventajoso separar la parte principal de catalizador mediante destilación antes de la filtración. Además, en la destilación se ha mostrado ventajoso devolver al primer reactor una fracción previa, constituida principalmente por agua y monoamina, en la destilación. En tanto una fracción previa contenga principalmente agua y la diamina deseada, ésta se puede devolver a la destilación.

Otro objeto de la presente invención es un dispositivo para la obtención de diaminas, que contiene

(a) un primer reactor para la adición de una monoamina a un alquenilnitrilo, que está provisto al menos de

i) una o varias entradas separadas o comunes para la monoamina, el alquenilnitrilo y agua;

ii) al menos una primera salida, que es apropiada para descargar vapor, que está constituido esencialmente por agua y la monoamina, del primer reactor; y

iii) al menos una segunda salida, que es apropiada para descargar el aminoalquilnitrilo formado en la cola;

(b) un segundo reactor para el hidrogenado discontinuo de aminoalquilnitrilo, que está provisto al menos de

i) al menos una primera entrada, que está unida a la segunda salida del primer reactor;

ii) una o varias entradas adicionales, separadas o comunes, para hidrógeno, catalizador, base, agua, así como un gas inerte (preferentemente nitrógeno); así como

iii) una salida para la descarga del producto de reacción;

y

(c) un dispositivo para la obtención de diamina a partir del producto de reacción, que está provisto al menos de

i) al menos una entrada, que está unida a la entrada del segundo reactor, así como

5 ii) al menos una salida, que es apropiada para descargar la diamina obtenida.

La primera salida del primer reactor está unida preferentemente a una entrada de un depósito intermedio, que presenta a su vez al menos una salida, que posibilita la recirculación de vapores liberados, en caso dado condensados, del primer reactor en el mismo.

10 Además es preferente que el compuesto contenga un depósito colector, así como un primer filtro, entre primer y segundo reactor. No obstante, esto no es estrictamente necesario.

Del mismo modo es preferente que el segundo reactor presente al menos una salida adicional para descargar catalizador sedimentado o a sedimentar.

15 Además es preferente que el compuesto presente un segundo filtro entre segundo reactor y el dispositivo para la obtención de la diamina, para evitar que lleguen cantidades de catalizador al dispositivo para la obtención de diamina. El relavado de catalizador en el segundo filtro se efectúa preferentemente durante la alimentación de aminoalquilnitrilo.

El segundo filtro puede ser igual al primer filtro, o ambos filtros pueden ser igualmente idénticos. En el caso de emplear solo un filtro, de este modo se pueden reducir costes.

20 El dispositivo para la obtención de diamina puede ser, a modo de ejemplo, una columna de destilación o una columna de rectificación. A la columna de destilación está pre-conectada preferentemente un alambique de destilación, de modo que entre la unión de segundo reactor y el dispositivo para la obtención de diamina está contenido tal alambique de destilación.

25 Otro objeto de la presente invención es el empleo de un dispositivo según la presente invención para la obtención de una diamina mediante reacción de un alquenilnitrilo con una monoamina y subsiguiente hidrogenado, empleándose preferentemente un procedimiento según la invención como se indicó anteriormente.

Los siguientes ejemplos, así como la figura 1, explican la invención más detalladamente sin limitarla. En este caso, la figura 1 muestra un dispositivo según la invención. Los ejemplos se refieren a la síntesis de DMAPA partiendo de DMA, así como ACN.

Ejemplos

30 1. Síntesis de DMAPN

1.1 Procedimiento en operación normal

La síntesis transcurre discontinuamente en dos columnas de burbujas 100 accionadas en paralelo, respectivamente de 9,1 m³ con refrigerante de reflujo 160 (superficie Wt 75 m²) a 5-1 bar bajo refrigeración de ebullición y refrigeración secundaria de agua refrigerante a través de camisa doble a < 100°C. El medio refrigerante en el
35 refrigerante 160 es salmuera (T_{entrada} -5°C, T_{salida} 0°C), el agua refrigerante secundaria tiene una temperatura de entrada de 34°C y una temperatura de salida de 43°C. En total se disponen DMA (2914 kg) a través de la entrada 110 y agua (124 kg) a través de la entrada 120 (de los mismos 2727 kg de DMA reciente y 107 kg de agua fresca, resto del depósito intermedio 170), y se alimenta por bombeo ACN (3108 kg) durante 2,5 h a través de una tobera de entrada 130. En el punto de entrada, el calor de reacción conduce a la evaporación de DMA líquido, lo que
40 contribuye al entremezclado de la mezcla de reacción en la columna de burbujas. La DMA evaporada se condensa en el refrigerante de reflujo a través de la salida 140. A través de una regulación de presión controlada por temperatura, en el desarrollo de la reacción se reduce la presión de 5 a 1 bar, de modo que a temperatura constante, o bien por debajo de un máximo de 100°C, se puede evaporar DMA. Tras introducción por tobera de la cantidad total de ACN, la bomba de alimentación 180 se convierte en circuito para completar la conversión. Tras 1 h
45 de reacción subsiguiente se calienta el contenido del reactor a través de la camisa doble con 4 bar de vapor (151°C), evaporándose predominantemente DMA, y en parte agua y DMAPN (en total 308 kg, de los mismos 204 kg de DMA, 16 kg de agua y 88 kg de DMAPN), se condensa, y se almacena provisionalmente en el depósito 170 hasta empleo en la siguiente carga. El proceso de evaporación ha concluido si la temperatura de cola aumenta a 130°C. La carga

del reactor (5942 kg), que contiene aún aproximadamente un 1,1 % de DMA y un 1,8 % de agua, se enfría y se descarga en el tanque de almacenaje 190 a través de la descarga 150.

2. Síntesis de DMAPA

2.1 General

- 5 El hidrogenado se lleva a cabo en dos reactores de camisa doble paralelos 200 con un volumen de 32 m³ en cada caso, equipados con un agitador de hojas oblicuas de tres etapas con un rendimiento de motor de 120 kW respectivamente. El medio de refrigeración es agua refrigerante secundaria. El tiempo de carga asciende a 16 h y una carga contiene 15820 kg de DMAPN crudo de la adición (97,1 % de contenido).

2.2 Puesta en funcionamiento del reactor de hidrogenado con carga de catalizador fresca

- 10 Antes del primer hidrogenado, otras un vaciado total de la caldera, se disponen en el reactor a través de la bomba 280 y la entrada 240 catalizador RaneyTM-Ni (500 kg como suspensión al 50 % en agua) y KOH acuoso (60 kg como disolución al 25 %), así como a través de la bomba 290 DMAPA crudo o puro (4 m³), y se mezcla. El reactor se carga con presión 2 veces con nitrógeno a través de la entrada 220 a 10 bar, y después se descomprime a 1 bar. El procedimiento adicional se describe en 2.3.

15 2.3 Hidrogenado

- Antes del comienzo del hidrogenado el reactor está siembre bajo nitrógeno (véase 2.2, o bien a continuación). Para el intercambio de nitrógeno por hidrógeno a través de la entrada 210, el reactor se comprime a 10 bar bajo agitación 2 veces con hidrógeno a través de la entrada 210, y cada vez se descomprime de nuevo a 1 bar. Tras el cambio de gas de nitrógeno a hidrógeno se ajusta una presión de hidrógeno de 10 bar. Bajo agitación constante se calienta la mezcla de catalizador ahora a 90°C (camisa doble, 1 bar de vapor). Al alcanzar esta temperatura se comprime a 30 bar de hidrógeno y se comienza con la dosificación de DMAPN crudo del depósito 190 por medio de la bomba 290 a través del filtro 260 y la entrada 250. En este caso se cambia de calefacción a refrigeración. La DMAPN cruda (15820 kg) se alimenta durante 9 h al catalizador, se aplica adicionalmente hidrógeno a presión mediante regulación de presión. Después de 9 h se hidrogena adicionalmente 1 h más. Cuando ha concluido la absorción de hidrógeno se descomprime a presión normal (gas sobrante) y se desconecta la agitación, para que el catalizador sedimente. A continuación, el contenido del reactor se comprime a través de un conducto ascendente por medio del filtro metálico sinterizado 260 a 90°C por medio de nitrógeno el alambique de destilación 310. El contenido del reactor incluye un 95,2 % de DMAPA. Se deja un volumen de carga de aproximadamente 5 m³, en el que se encuentra la parte principal de catalizador.

- 30 El níquel Raney separado por filtración en el reactor 200 se lava de nuevo en el reactor de hidrogenado con la dosificación de eductos de la siguiente carga. Antes de cada carga se añade KOH (6 kg como disolución al 25 % en agua), y antes de cada 10ª carga se alimentan adicionalmente RaneyTM-Ni (50 kg como suspensión al 50 % en agua) y KOH acuoso (12 kg como disolución acuosa al 25 %). De este modo, tras 160 cargas se alcanza una cantidad total de aproximadamente 650 kg de catalizador, lo que corresponde a una concentración inicial de aproximadamente un 14 %.

El filtro 260 se lava de nuevo automáticamente en la adición con dosificación de DMAPN crudo, pero en caso necesario también se puede lavar con DMAPA crudo desde el alambique 310, o con agua del puente tubular.

3. Cambio de catalizador

- 40 Tras 160 cargas (cada cuatro meses) se vacía totalmente el catalizador, y se arranca de nuevo el reactor de hidrogenado. A tal efecto se vacía el contenido del reactor como habitualmente a través del conducto ascendente, después se carga de nuevo con 4 m³ de agua, se agita, se deja sedimentar el catalizador, y se descarga la DMAPA/agua-disolución de lavado excedente a través del filtro 260. Este paso se repite tres veces. A continuación se lava adicionalmente dos veces más, pero la disolución de lavado se comprime a través del filtro al agua residual. Después de un total de 5 pasos de lavado se descarga el catalizador a través de la válvula de fondo 290 al depósito de sedimentación 400, donde sedimenta y se envasa en bidones por medio de hélice (reciclaje de bidones de suministro). La caldera se lava aún con 5 m³ de agua.

La disolución de lavado acuosa se destila. La corriente provisional, en gran medida creciente desde el punto de vista cuantitativo debido al agua, que se almacena como intermedio normalmente en el depósito 500, no se recircula, sino que se somete a combustión o se alimenta al agua residual.

50 4. Destilación

- 5 La destilación es una destilación discontinua en la columna 300 a presión normal y una temperatura de cola de 90 hasta un máximo de 150°C. El tiempo de carga asciende a 16 h, una carga comprende 16500 kg de DMAPA crudo. En primer lugar se extrae gas de escape (200 kg, de los cuales 16 kg son NH_3 , 160 kg son DMA y 24 kg son agua), después se destilan productos de bajo punto de ebullición (550 kg, sobre todo DMA y agua) (en el depósito 600), una corriente provisional que contiene agua, que se devuelve a la destilación (en el depósito 500), y la corriente pura con un 99,5 % de DMAPA (15000 kg) (en el depósito 700), y se almacenan en los correspondientes depósitos 500, 600 y 700. En la cola (650 kg) quedan 365 kg de DMAPA, 267 kg de bis-DMAPA y 18 kg de DMAPN, que se someten a combustión.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención a escala industrial de una diamina partiendo de un correspondiente alqueniitrilo, que contiene al menos un doble enlace C-C, que comprende los pasos
- 5 (a) reacción de alqueniitrilo en un primer reactor con una correspondiente monoamina bajo adición exotérmica de monoamina a al menos un doble enlace para dar un aminoalquiniitrilo, disponiéndose la monoamina, así como agua, y añadiéndose el alqueniitrilo;
- (b) evaporación de alqueniitrilo no transformado y monoamina para la concentración del producto de aminoalquiniitrilo en la cola del primer reactor;
- (c) transformación del producto de cola de aminoalquiniitrilo del paso (b) en un segundo reactor;
- 10 (d) hidrogenado catalítico discontinuo del aminoalquiniitrilo transformado en el paso (c) para dar la diamina en el segundo reactor, disponiéndose para cada carga un catalizador apropiado para el hidrogenado de nitrilos para dar aminas, así como agua, la diamina deseada y una base, alimentándose el segundo reactor con hidrógeno, y añadiéndose con dosificación el aminoalquiniitrilo transformado en el paso (c); y
- (e) obtención de la diamina, y en caso dado repetición de los pasos (a) a (e).
- 15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alqueniitrilo es nitrilo de ácido acrílico (ACN).
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la monoamina es dimetilamina (DMA).
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la diamina es 3-dimetilaminopropilamina (DMPA).
- 20 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en el paso (a), durante la reacción total, la monoamina se presenta en la mezcla de reacción en un exceso estequiométrico respecto a alqueniitrilo de al menos un 1 % en moles.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el primer reactor constituye una columna de burbujas.
- 25 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la reacción en el paso (a) se efectúa bajo calor de ebullición bajo recirculación de amina.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la temperatura de cola en el paso (a) se mantiene por debajo de 130°C.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la temperatura de cola se mantiene constante en el primer reactor mediante reducción de presión controlada por temperatura.
- 30 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque los vapores obtenidos en el paso (b) se disponen, al menos parcialmente, de nuevo para un paso (a) en una reacción subsiguiente.
- 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque en la transformación de aminoalquiniitrilo en el paso (c) no se efectúa ningún paso de purificación adicional, aparte de un paso de filtración.
- 35 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque en el aminoalquiniitrilo transformado en el paso (c) contiene a lo sumo un 5 % en peso de monoamina y agua en cada caso.
- 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque en el paso (d) el catalizador está presente en la mezcla de reacción en al menos un 1 % en peso, referido al aminoalquiniitrilo añadido en total.
- 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el catalizador contiene níquel.
- 40 15.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque en el paso (d), para una o varias cargas sucesivas (lotes), se añade una cantidad de catalizador a la cantidad de catalizador que se encuentra en el segundo reactor.

- 16.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque los pasos (a) a (e) se repiten al menos 50 veces, antes de substituir el catalizador.
- 17.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque la base es hidróxido potásico, hidróxido sódico, o una mezcla de los mismos.
- 5 18.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque la obtención en el paso (e) se efectúa mediante destilación.
- 19.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque, antes de la destilación, el producto de reacción se filtra y se traslada a una columna de destilación.
- 10 20.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque antes de la filtración se separa por sedimentación la parte principal de catalizador.
- 21.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 18 a 20, caracterizado porque se devuelve al primer reactor una fracción previa constituida principalmente por agua y monoamina.
- 22.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 18 a 21, caracterizado porque se devuelve a la destilación una fracción previa, constituida principalmente por agua y la diamina deseada.
- 15 23.- Dispositivo para la obtención de diaminas, que contiene
- (a) un primer reactor para la adición de una monoamina a un alquenilnitrilo, que está provisto al menos de
- i) una o varias entradas separadas o comunes para la monoamina, el alquenilnitrilo y agua;
- ii) al menos una primera salida, que es apropiada para descargar vapor, que está constituido esencialmente por agua y la monoamina, del primer reactor; y
- 20 iii) al menos una segunda salida, que es apropiada para descargar el aminoalquilnitrilo formado en la cola;
- (b) un segundo reactor para el hidrogenado discontinuo de aminoalquilnitrilo, que está provisto al menos de
- i) al menos una primera entrada, que está unida a la segunda salida del primer reactor;
- 25 ii) una o varias entradas adicionales, separadas o comunes, para hidrógeno, catalizador, base, agua, así como un gas inerte (preferentemente nitrógeno); así como
- iii) una salida para la descarga del producto de reacción;
- y
- (c) un dispositivo para la obtención de diamina a partir del producto de reacción, que está provisto al menos de
- 30 i) al menos una entrada, que está unida a la entrada del segundo reactor, así como
- ii) al menos una salida, que es apropiada para descargar la diamina obtenida.
- 24.- Dispositivo según la reivindicación 23, caracterizado porque la primera salida del primer reactor está unida a una entrada de un depósito intermedio, que presenta a su vez al menos una salida que posibilita la recirculación de los vapores liberados, en caso dado condensados, del primer reactor en éste.
- 35 25.- Dispositivo según la reivindicación 23 o 24, caracterizado porque la unión entre el primer y el segundo reactor contiene un depósito colector, así como un primer filtro.
- 26.- Dispositivo según una de las reivindicaciones 23 a 25, caracterizado porque el segundo reactor presenta al menos una salida adicional, a través de la cual se puede evacuar el catalizador sedimentado.

27.- Dispositivo según una de las reivindicaciones 23 a 26, caracterizado porque la unión entre el segundo reactor y el dispositivo para la obtención de diamina presenta un segundo filtro.

28.- Dispositivo según la reivindicación 25 y 27, caracterizado porque el primer y el segundo filtro son idénticos.

5 29.- Dispositivo según una de las reivindicaciones 23 a 28, caracterizado porque el dispositivo para la obtención de diamina es una columna de destilación.

30.- Dispositivo según una de las reivindicaciones 23 a 29, caracterizado porque la columna de destilación es un alambique de destilación.

10 31.- Empleo de un dispositivo según una de las reivindicaciones 23 a 30 para la obtención de una diamina mediante reacción de un alquienitrilo con una monoamina y subsiguiente hidrogenado, en especial conforme a un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 22.

FIG.1

