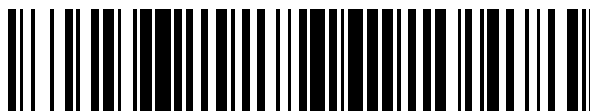


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 411 908**

51 Int. Cl.:

C07C 209/48 (2006.01)

C07C 211/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2008** **E 08805015 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2013** **EP 2193114**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de aminas mediante hidrogenación de compuestos de nitrilo**

30 Prioridad:

04.10.2007 FR 0706966

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.07.2013

73 Titular/es:

**RHODIA OPÉRATIONS (100.0%)
40 RUE DE LA HAIE COQ
93306 AUBERVILLIERS, FR**

72 Inventor/es:

**LETOURNEUR, DIDIER;
LECONTE, PHILIPPE;
SPINDLER, JEAN-FRANCIS;
LERMUSIAUX, PATRICK y
BOSCHAT, VINCENT**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 411 908 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de aminas mediante hidrogenación de compuestos de nitrilo

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de compuestos de amina mediante hidrogenación de compuestos de nitrilo en presencia de un catalizador.

Se refiere más particularmente a un procedimiento de fabricación de diaminas mediante hidrogenación, de forma continua, de compuestos de dinitrilo en presencia de un catalizador basado en un metal Raney y en ausencia de
10 disolvente alcohólico.

Uno de los procedimientos de fabricación de los compuestos de amina utilizado industrialmente es la hidrogenación catalítica de compuestos de nitrilo.

- 15 Así, la hexametilendiamina, que es un intermedio químico importante para la fabricación de numerosos compuestos o polímeros, se produce mayoritariamente mediante la hidrogenación catalítica de adiponitrilo.

A modo de ejemplo, se pueden citar los procedimientos de hidrogenación de adiponitrilo en presencia de un óxido metálico como catalizador, tal como óxido de hierro o de cobalto. Estos procedimientos se ejecutan generalmente a
20 presiones y temperaturas elevadas y a menudo en presencia de amoníaco.

Otros procedimientos de hidrogenación ampliamente explotados consisten en utilizar como catalizador un sistema basado en un metal Raney, más particularmente níquel o cobalto Raney, en presencia de alcohol o agua y un compuesto básico como cocatalizador. En estos procedimientos, la reacción se realiza a presiones y temperaturas
25 poco elevadas y en ausencia de amoníaco. Estos últimos procedimientos de hidrogenación con catalizador basado en metal Raney pueden ejecutarse en ciertos tipos de reactor. Efectivamente, como el catalizador es pirofórico, los reactores utilizados deben permitir un control eficaz de la introducción de forma continua del catalizador en el medio de reacción. Es igualmente necesario controlar la cantidad de catalizador puesta en suspensión en el medio de
30 reacción y asegurar una circulación contenida y controlada de esta suspensión.

Sin embargo, la actividad de estos catalizadores puede verse muy afectada cuando se utilizan en ciertas condiciones en los procedimientos de hidrogenación de compuestos de nitrilo.

Un artículo publicado en "Chemical Engineering Science", vol. 47, n° 9-11, 2 289-94 (1992), indica que los compuestos de nitrilo desactivan los catalizadores basados en níquel o cobalto Raney. Para reducir esta
35 desactivación, se ha propuesto, en el artículo publicado en "Chemical Engineering Science", vol. 35, 135-141 (1980), utilizar un reactor con una velocidad de circulación elevada del medio de reacción para obtener condiciones de mezcla óptimas y un flujo turbulento para evitar la formación de zonas que presenten una concentración elevada de compuestos de nitrilo. Efectivamente, una concentración elevada de compuestos de nitrilo induce la desactivación
40 del catalizador.

Todos estos procedimientos utilizan como solución para reducir la degradación de la actividad del catalizador sistemas que permiten tener una mezcla eficaz del medio de reacción, y por tanto tener concentraciones de reactivos y catalizador idénticas en cualquier punto del reactor.

45 Dicha calidad de mezcla es difícil de obtener y requiere dispositivos complejos como los descritos en la solicitud de patente WO 00/37424, que se refiere a la utilización de mezcladores estáticos para mejorar la calidad de la mezcla y la homogeneidad de las concentraciones en cualquier punto del reactor.

50 Además, esas soluciones se pueden aplicar cuando la reacción de hidrogenación se ejecuta de forma continua en un reactor que funciona en régimen de pistón, tal como columnas de bolas que funcionan con la circulación de un lecho de catalizador en suspensión, comprendiendo los reactores una columna de bolas y un cabezal ciclónico para separar los gases, llamados de aquí en adelante reactores de tipo RTC.

55 Otra característica de estos procedimientos reside en el fenómeno de desactivación rápida del catalizador por formación y deposición de aluminato sobre el catalizador.

Para evitar o reducir este problema, se ha propuesto añadir un alcohol al medio de reacción para permitir disolver el aluminato y limitar su deposición sobre el catalizador. No obstante, era necesario realizar paradas periódicas de la
60 instalación para limpiar y eliminar las deposiciones de aluminato sobre las piezas del aparato debido a la cristalización del aluminato.

Este procedimiento tenía igualmente como inconveniente comprender operaciones de destilación y separación del alcohol. Además, el alcohol podía reaccionar con la amina formada tal como hexametilendiamina (HMD) formando una impureza tal como imina de *N*-etilhexametilendiamina, difícilmente separable de la diamina formada. Se han
65 propuesto igualmente procedimientos de hidrogenación sin alcohol pero con agua tal como se describe en las

patentes US 3.056.837, 4.429.159 y 4.491.673, por ejemplo.

No obstante, para mantener una actividad elevada del catalizador en el medio de reacción, era necesario trasegar una cantidad grande del catalizador usado y reemplazar esa cantidad de catalizador por catalizador nuevo. Por tanto, el consumo de catalizador era elevado y afectaba a la economía del procedimiento.

Por otro lado, el documento WO 99/26917 describe un procedimiento continuo de hidrogenación de dinitrilo, al menos en parte al aminonitrilo correspondiente, en presencia de un catalizador de hidrogenación no disuelto en el medio de reacción.

El documento FR 2773086 describe un procedimiento de regeneración de catalizadores de tipo catalizador Raney de hidrogenación total o parcial de las funciones nitrilo a funciones amina de compuestos orgánicos, que consiste en mezclar el catalizador utilizado con una solución acuosa de un compuesto básico que presenta una cierta concentración de iones básicos.

Uno de los objetivos de la presente invención es proponer un procedimiento continuo de hidrogenación de compuestos de nitrilo a compuestos de amina en presencia de un catalizador basado en metal Raney en un medio que comprende agua, en ausencia de alcohol, que permite mantener una actividad catalítica conveniente en el reactor con un bajo consumo de catalizador por tonelada de compuesto de amina producido.

Con este fin, la invención propone un procedimiento de fabricación de compuestos que comprenden al menos una función amina mediante la hidrogenación de un compuesto que comprende al menos una función nitrilo, que consiste en:

- alimentar un gas que contiene hidrógeno y un componente que comprende al menos una función nitrilo a un reactor de tipo pistón en el que circula un medio de reacción que comprende partículas en suspensión de catalizador basado en metal Raney, una base mineral y agua,

- trasegar a la salida del reactor de pistón una parte del medio de reacción que contiene el componente que comprende al menos una función amina después de la separación del catalizador y reciclar la otra parte al reactor de pistón,

- reciclar el catalizador separado en el reactor de pistón,

- alimentar al reactor de pistón un flujo de catalizador nuevo,

caracterizado porque una parte del catalizador separado se somete a un procedimiento de regeneración antes de reciclarse al medio de reacción, comprendiendo dicho procedimiento de regeneración una etapa de lavado con agua del catalizador para eliminar la mayor parte de los compuestos orgánicos, sometándose el catalizador lavado a un tratamiento con una base para disolver la mayor parte de los aluminatos formados, seguido de lavado con una solución acuosa de hidróxido alcalino y/o agua.

Se entiende por catalizador nuevo un catalizador que no se haya utilizado en una reacción de hidrogenación. Según una característica de la invención, el caudal másico R de catalizador regenerado reciclado y el caudal másico N de catalizador nuevo alimentado deben satisfacer ventajosamente la ecuación I siguiente:

$$0,60 \leq \frac{R}{R + N} \leq 0,95 \quad (I)$$

De preferencia, estos caudales R y N deben satisfacer ventajosamente la ecuación II siguiente:

$$0,70 \leq \frac{R}{R + N} \leq 0,90 \quad (II)$$

Este control de los caudales R y N de catalizadores regenerado y nuevo permite controlar la actividad media del catalizador en el medio de reacción y optimizar así el caudal de catalizador nuevo para minimizar el consumo de catalizador por tonelada de amina producida manteniendo las condiciones óptimas de funcionamiento del procedimiento, por ejemplo, índice de transformación de nitrilo y selectividad de diamina.

Los caudales másicos R y N se expresan en peso de catalizador por unidad de tiempo. El caudal másico medio de catalizador nuevo N se determina por la productividad deseada de la instalación o del procedimiento de hidrogenación, y más particularmente depende del caudal de compuestos de nitrilo alimentados a la instalación.

Son catalizadores convenientes para la invención los metales Raney tales como níquel Raney o cobalto Raney, de

preferencia níquel Raney.

Pueden utilizarse ventajosamente elementos promotores con el metal Raney. Estos elementos promotores se eligen de los elementos pertenecientes a los grupos 12 y 4 a 7 de la clasificación periódica de los elementos.

5 Ventajosamente, los elementos promotores se eligen del grupo que comprende titanio, cromo, circonio, vanadio, molibdeno, manganeso, cobalto, níquel, cinc, hierro y sus asociaciones.

Según el procedimiento de la invención, se somete la parte del catalizador separada del medio de reacción a un procedimiento de regeneración que permite obtener una actividad catalítica correspondiente a un 35 a 80%, de

10 preferencia de 40 a 70%, de la actividad catalítica de un catalizador nuevo.

Esta actividad del catalizador se expresa por la cantidad molar de hidrógeno consumido en la reducción de adiponitrilo a hexametilendiamina por una cantidad de catalizador níquel Raney definida por unidad de tiempo en condiciones de temperatura y presión y de relación KOH/masa de catalizador determinadas por el procedimiento de

15 medida.

La actividad inicial del catalizador se determina ejecutando el modo operativo descrito a continuación:

En un vaso de precipitados de 250 ml se vierten 50 ml de agua desmineralizada y desaireada con argón.

20

Con la ayuda de una espátula, se extraen aproximadamente 2 g de pasta de catalizador para analizar.

Se introduce la toma de muestra en el vaso de precipitados y se añaden aproximadamente 100 ml de agua desmineralizada y desaireada.

25

Se agita el medio para poner en suspensión el catalizador para analizar.

Se separa el agua del catalizador disponiendo una placa imantada al fondo del vaso de precipitados.

30

Se vacía el agua desmineralizada y desaireada.

Se vierten 150 ml de agua desmineralizada y desaireada en el vaso de precipitados.

En el vaso de precipitados dispuesto sobre el imán: se vacía el agua de lavado y se añaden entonces de 50 a 100 ml de agua desmineralizada y desaireada.

35

Se lava el catalizador con agua desmineralizada y desaireada. Al final de los lavados, el pH del agua debe ser cercano a 7.

Se llena un picnómetro con el líquido sobrenadante del catalizador.

40

Se pesa el picnómetro para definir el cero de la balanza.

Se retira el picnómetro de la balanza.

45

Se retira una pequeña cantidad de agua del picnómetro con una pipeta.

Se extrae del vaso de precipitados el catalizador con la misma pipeta.

Se introduce una cantidad de catalizador en el picnómetro y se reajusta el picnómetro con el líquido sobrenadante.

50

Se pesa el picnómetro y se lee la diferencia de masa (M) entre el picnómetro lleno de agua más el catalizador y el picnómetro lleno de agua. La masa de catalizador $m_{\text{catalizador}}$ es igual a $1,15 \cdot M$.

Se reajusta la cantidad de catalizador en el picnómetro repitiendo las operaciones de pesada anteriores hasta obtener la cantidad deseada:

55

La cantidad de catalizador para extraer es ventajosamente igual a aproximadamente 0,4000 g con exactitud de catalizador lavado nuevo, regenerado o usado:

60

$(0,3960 \text{ g} \leq m_{\text{catalizador}} \leq 0,4040 \text{ g})$

Se anota la masa de catalizador $m_{\text{catalizador}}$ introducida en el picnómetro (precisión: 0,0001 g).

Se dispone el reactor limpio y seco, así como su soporte, sobre el pesillo. Se tara.

65

Se transvasa el contenido del picnómetro a un reactor limpio y seco.

Se aclara el picnómetro con la cantidad necesaria de agua desmineralizada para recoger la totalidad del catalizador introducido en el picnómetro.

5 Se elimina el máximo de agua utilizando la placa imantada en el fondo del reactor.

Se añade al catalizador potasa KOH 6,8 N con la ayuda de una microjeringuilla adaptada a 47 μ l.

10 Se completa con agua desmineralizada para obtener un peso de solución en el reactor igual a 4,66 g.

Se añaden 37,8 g de HMD pura al reactor.

15 Se instala el reactor en el dispositivo piloto y se pone en funcionamiento el calentamiento (temperatura nominal 80°C).

Se purga 3 veces el espacio de cabeza del reactor con nitrógeno.

20 Se pone la reserva de hidrógeno a una presión de 5000 kPa.

Se purga el espacio de cabeza del reactor con hidrógeno mediante la admisión y evacuación de hidrógeno. Se repite la operación 3 veces manteniendo o restableciendo la presión en la reserva de hidrógeno.

25 Al final de las tres purgas con hidrógeno del reactor, se pone el reactor a una presión de 2000 kPa con hidrógeno.

Se pone en funcionamiento la agitación (temperatura nominal de 80°C y velocidad de agitación de 2000 rpm).

30 Se extraen aproximadamente 6,00 g de adiponitrilo con exactitud con una jeringuilla de vidrio provista de aguja alargada.

Se tara la balanza con la jeringuilla cargada y dotada de su aguja.

Se introduce el adiponitrilo en un embudo de adición.

35 Se pesa la jeringuilla dotada de su aguja.

Se anota la masa de adiponitrilo m_{ADN} introducida en el embudo de adición (debe estar comprendida entre 5,70 y 6,30 g).

40 Se pone el reactor a presión de hidrógeno a partir de la reserva de hidrógeno y se restablece una presión de 5000 kPa en la reserva. Se verifica que las presiones de reserva y reactor permanezcan constantes.

45 Una vez alcanzadas la temperatura y agitación, se abre la válvula del embudo de adición primero suavemente y después completamente en una sola operación para introducir el AdN en el reactor.

La presión en el interior del reactor debe subir a 2500 kPa.

50 Se mantiene abierta la alimentación de hidrógeno en el reactor a partir de la reserva hasta que la curva de presión de hidrógeno sea estable.

Durante la reacción, se registra la presión de hidrógeno en la reserva en función del tiempo.

Cuando la presión de hidrógeno en el reactor es estable, se cierra la alimentación de hidrógeno en el reactor.

55 Se corta el calentamiento del reactor y se enfría el medio de reacción hasta una temperatura de 45°C.

Se descomprime suavemente el reactor y se detiene la agitación.

60 Se purga tres veces el espacio de cabeza del reactor con nitrógeno.

Se vacía el contenido del reactor en un recipiente con aclarado con agua desmineralizada.

Se determina la actividad del catalizador mediante la velocidad inicial de reacción dada por la fórmula siguiente:

$$V_{inicial} = \frac{4 \times m_{ADN}}{108 \times m_{catalizador} \times 60 \times \Delta t_{inicial}}$$

$\Delta t_{inicial}$ es el tiempo en minutos que llevaría la hidrogenación si el catalizador se renovase continuamente durante la reacción. Se determina mediante la abscisa del punto de intersección entre la pendiente de la curva de registro de la presión al inicio de la reacción y la pendiente al final de la reacción, que es generalmente nula. Esta curva representa la variación de la presión de hidrógeno en la reserva en función del tiempo.

La velocidad inicial de hidrogenación se expresa en mol de H₂ · g⁻¹ de cat.s⁻¹.

Según la invención, el procedimiento de regeneración comprende una primera etapa de lavado del catalizador para regenerar para eliminar la mayor parte de compuestos orgánicos, especialmente la amina formada tal como hexametilendiamina, por ejemplo.

Este lavado se efectúa con agua, realizándose ventajosamente varios lavados sucesivos para obtener en el último agua de lavado una concentración ponderal de compuestos orgánicos inferior o igual al 1% en peso. De preferencia, esta concentración de compuestos orgánicos se mide mediante la determinación de la cantidad de amina contenida en el agua de lavado.

Este lavado puede realizarse igualmente de forma continua en una o varias columnas de flujo a contracorriente o en una columna que comprende el catalizador para lavar en forma de lecho fijo.

Ventajosamente, el lavado se realiza con agua a una temperatura comprendida entre 10 y 50°C, preferiblemente con agua a temperatura ambiente (20-25°C), para evitar el atascamiento de las columnas o lavadores. Se somete a continuación el catalizador lavado a un tratamiento con base fuerte para disolver especialmente los aluminatos formados. Como base conveniente, se pueden utilizar de preferencia los hidróxidos alcalinos, siendo la sosa el hidróxido preferido. La solución básica utilizada contiene de 10 a 25% en peso de sosa. El tratamiento se realiza, de preferencia, a una temperatura superior a 80°C y ventajosamente a la temperatura de ebullición de la solución de sosa. Puede realizarse en un procedimiento discontinuo o en un procedimiento continuo. La duración del tratamiento con sosa debe ser suficiente para permitir una regeneración de la actividad catalítica correspondiente a al menos un 35% de la actividad catalítica del catalizador nuevo, ventajosamente de al menos un 39%. Además, el tratamiento con un compuesto básico permite producir hidrógeno por ataque del aluminio metálico. Este hidrógeno permite acondicionar el catalizador. Se somete el catalizador así tratado a una nueva etapa de lavado para eliminar los aluminatos solubles. Este lavado puede comprender varios lavados sucesivos o puede realizarse de forma continua en una columna de lavado a contracorriente, por ejemplo. El lavado se realiza ventajosamente con agua a una temperatura comprendida entre 40 y 90°C para favorecer la eliminación de aluminatos. Es igualmente posible utilizar como líquido de lavado una solución acuosa de hidróxido alcalino, de preferencia sosa, a una concentración mínima de 0,012 g/l de sosa, ventajosamente comprendida entre 0,012% en peso y 0,040% en peso. Esta solución de lavado puede utilizarse ventajosamente para realizar las últimas etapas de lavado o en todo el procedimiento de lavado. El lavado se realiza hasta la obtención en la última agua de lavado de una concentración ponderal de hidróxido alcalino (sosa) superior o igual al 0,012% en peso. Si la concentración de hidróxido alcalino (sosa) es inferior a este valor, existe el riesgo de precipitación de aluminatos. Después del lavado, se recicla el catalizador regenerado directamente al medio de reacción o se mezcla con el catalizador nuevo antes de la alimentación al medio de reacción. Se realiza el procedimiento de regeneración ventajosamente con aire. No obstante, es igualmente posible realizarlo en atmósfera inerte o que no contiene oxígeno. Es igualmente ventajoso utilizar como aguas de lavado y solución de sosa aguas y soluciones desoxigenadas.

El procedimiento de la invención se aplica a la hidrogenación de nitrilos o dinitrilos a aminas o diaminas. Se aplica especialmente a la fabricación de diaminas elegidas del grupo que comprende propilendiamina, diaminobutano, pentametilendiamina, metil-2-pentametilendiamina y hexametilendiamina. Se aplica más particularmente a la hidrogenación de adiponitrilo a hexametilendiamina.

Según la invención, se realiza la reacción de hidrogenación en presencia de un disolvente, constituido ventajosamente por la amina obtenida mediante hidrogenación. Así, en el caso de hidrogenación de adiponitrilo, se utiliza ventajosamente hexametilendiamina como componente principal del medio de reacción. La concentración de amina en el medio de reacción está ventajosamente comprendida entre 50% y 99% en peso, de preferencia entre 60 y 99% en peso de la fase líquida del medio de reacción de hidrogenación.

Se realiza la reacción de hidrogenación en presencia de agua como otro componente del medio de reacción. Esta agua está generalmente presente en una cantidad inferior o igual al 50%, ventajosamente inferior o igual al 20% en peso de la fase líquida del medio de reacción total, y aún más preferiblemente a entre 0,1 y 15% en peso.

Se realiza la reacción de hidrogenación en presencia de un compuesto básico, de preferencia una base mineral tal como LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH y sus mezclas. Se utilizan preferiblemente NaOH y KOH.

Se determina la cantidad de base añadida para tener al menos 0,1 mol de base por kg de catalizador, de preferencia entre 0,1 y 2 mol de base por kg de catalizador, y aún más ventajosamente entre 0,3 y 1,5 mol de base por kg de catalizador.

5 Se realiza la reacción de hidrogenación a una temperatura inferior o igual a 150°C, de preferencia inferior o igual a 120°C, y aún más preferiblemente inferior o igual a 100°C. La temperatura de la reacción está generalmente comprendida entre 50 y 100°C.

10 La presión de hidrógeno en el reactor está comprendida entre 0,10 y 10 MPa aproximadamente.

Según un modo de realización preferido de la invención, se ejecuta la reacción de hidrogenación de la invención, de forma continua, en un aparato o dispositivo descrito a continuación con referencia a las figuras 1 y 2 adjuntas, que representan esquemas sinópticos de un modo de realización de un aparato conveniente para la ejecución de la
15 invención. El aparato conveniente para la ejecución del procedimiento de la invención permite realizar un excelente contacto gas/líquido, una separación rápida y eficaz de estas dos fases después del contacto, una separación continua del hidrogenado y del catalizador y el reciclado de este último, en un tiempo compatible con una desactivación lo menor posible de dicho catalizador. Dicho aparato incluye tres secciones principales: una sección de reacción de pistón que funciona según el principio de la columna de bolas con circulación de un lecho de
20 catalizador en suspensión, una sección de separación gas-líquido y una sección de separación catalizador-líquido con reciclado de dicho catalizador y trasiego del líquido (hidrogenado). Así, el aparato que permite ejecutar el procedimiento comprende, a la salida del reactor de pistón, una zona de decantación de las partículas de catalizador (la sección de separación catalizador-líquido), reciclándose la fase sobrenadante al reactor de pistón mediante un primer bucle externo que incluye una extracción del medio que contiene la amina, reciclándose la fase decantada al
25 reactor de pistón por un segundo bucle externo. La sección de reacción incluye generalmente uno o varios tubos en forma de U cuyas ramas son verticales o ligeramente inclinados con respecto a la vertical, asegurando una de las ramas de cada U la subida de la dispersión gas/líquido/catalizador y la otra la vuelta del líquido al menos parcialmente desgasificado. Incluye igualmente entradas a la base de la rama ascendente: la entrada de hidrógeno, la entrada de dinitrilo, la entrada de cocatalizador, la entrada de catalizador y la entrada de catalizador reciclado,
30 pudiendo comprender la entrada de catalizador una sola alimentación para introducir la mezcla de catalizador nuevo y catalizador regenerado, o dos alimentaciones distintas de catalizadores nuevo y regenerado. La sección de separación gas-líquido está constituida por un cilindro vertical que incluye una o varias entradas tangenciales (que proceden de la rama ascendente del reactor), una o varias salidas tangenciales (hacia la rama descendente del reactor), una salida de gas y una salida de la mezcla de reacción hacia la separación líquido-sólido. La entrada de la
35 dispersión gas/líquido/catalizador se efectúa en un punto situado por encima del punto de salida del líquido desgasificado. Esta parte forma un cabezal ciclónico. La sección de separación líquido-sólido está constituida por un decantador que permite separar el hidrogenado del catalizador y reciclar dicho catalizador. El hidrogenado se trasiega de forma continua, mientras que la suspensión de catalizador separada en el decantador se devuelve a la sección de reacción, por encima del punto de introducción del hidrógeno. Se trasiega una parte de esta suspensión
40 de catalizador para someterla a un tratamiento de regeneración según la invención.

El aparato conveniente para el procedimiento de la invención puede ilustrarse a modo de ejemplo por la figura 1. Incluye un tubo vertical cilíndrico (1) unido por un tubo acodado (2) a un tubo horizontal (3) que desemboca tangencialmente en un separador gas/líquido (4) constituido por un cilindro vertical de diámetro superior al del tubo
45 (1).

El separador (4) incluye una tubería (5) de evacuación de gas o vapores. Un tubo horizontal (6), que comienza tangencialmente al separador y en un punto situado por debajo del punto de entrada del tubo (3), se une a través de un tubo acodado (7) a un segundo tubo vertical (8) que comunica con el tubo (1) por un codo (9). El conjunto de
50 tubos (1) y (8) y del codo (9) forma una U. El tubo (1) incluye en su base una tubería (10) de introducción de hidrógeno y una tubería (13) de introducción de dinitrilo. Los tubos (1) y (8) pueden incluir, como se representa en la figura 1, una doble cubierta (11) y (12) que permite la circulación de un fluido de refrigeración o de calefacción. El codo (9) incluye una entrada (30) de catalizador y una entrada (21) de catalizador reciclado.

55 Los tubos (1) y (8) pueden ser verticales o ligeramente oblicuos (en este último caso, de preferencia de tal modo que sus ejes converjan hacia la base).

Se calculan los radios de curvatura de los codos (2, 7, 9) según las reglas habituales de ingeniería química, de manera que la pérdida de carga de la masa en circulación en el conjunto del circuito sea lo menor posible. Su ángulo
60 de curvatura puede variar de 45 a 135° y de preferencia de 60 a 120°.

En la figura 1, se introduce hidrógeno por una tubería (10). Esta tubería puede estar dotada de cualquier dispositivo usual de dispersión, pero es suficiente un simple tubo que sobresalga de la pared, dispuesto en el eje del tubo (1). Esta tubería (10) está unida a una fuente de hidrógeno y este puede introducirse a presión atmosférica o a una
65 presión superior. La tubería (5) de evacuación de gases puede estar unida a un dispositivo cualquiera de tratamiento de gases separados del hidrogenado. La figura 1 ilustra un dispositivo según el cual los gases salidos de (5) pasan a

un condensador (14) en el que los vapores arrastrados al separador (4) se separan del hidrógeno. Se recicla el condensado obtenido en el aparato por una tubería (31). Se pasa a continuación el hidrógeno en exceso a un compresor (16) por una canalización que incluye un sistema de purga (15) y entonces se recicla a (10) después de la introducción en (17) de una cantidad de hidrógeno destinada a compensar el hidrógeno consumido en el transcurso de la hidrogenación y el que se ha purgado. Es necesario trasegar el hidrogenado formado desgasificado y desprovisto de catalizador. Para poder trasegar un hidrogenado claro, es decir que no incluya prácticamente catalizador, se dispone un decantador (18) directamente bajo el separador (4). La suspensión de líquido/catalizador cuya fase gaseosa se ha separado en el separador (4) penetra en el decantador (18). El decantador (18) está constituido por un cilindro (19) terminado por un cono (20). Una canalización (21) sirve para devolver de forma continua al codo (9) la pasta concentrada de catalizador. El hidrogenado desprovisto de catalizador sale por la canalización (22) unida a un depósito (23) dotado de un rebosadero (24) que permite trasegar de forma continua el hidrogenado claro, manteniéndose constante el nivel en el conjunto del aparato mediante la introducción continua de un volumen equivalente de mezcla de dinitrilo, disolvente y catalizador. Se recicla el catalizador decantado en el cono (20) al tubo (9) por la tubería (21). La figura 2 ilustra más detalladamente un modo particular de decantación que entra dentro del marco de la invención. Para evitar, por un lado, que los movimientos demasiado rápidos de la masa de catalizador e hidrogenado se propaguen al decantador (18), y por otro lado, que el hidrógeno penetre en este último, es necesaria una separación entre las dos zonas (sección de separación gas-líquido y sección de separación líquido-sólido). Sin embargo, no debe ser de ninguna manera la causa de una deposición de catalizador. Dicho resultado se obtiene gracias a la disposición entre el separador (4) y el decantador (18) de un tabique (26), estando asegurada la circulación entre el separador gas-líquido y el decantador por una canalización (27) de diámetro calculado para reducir notablemente la velocidad del líquido (por ejemplo, a un valor inferior 0,5 m/s). Esta canalización (27) se prolonga al interior del decantador por un tubo de diámetro superior o igual al de la canalización (27).

La utilización del dispositivo o instalación descrito anteriormente para la realización del procedimiento de hidrogenación de adiponitrilo a hexametilendiamina permite obtener una buena dispersión del hidrógeno en la mezcla líquida de reacción. Esta dispersión es estable y homogénea en todo el tubo o tubos en U. Este aparato permite, como se ha dicho anteriormente, separar de forma continua y sin desactivación importante del catalizador el hidrogenado para trasegar de dicho catalizador para reciclar, permitiendo una extracción sencilla de la parte del catalizador destinada a regenerarse.

Según la invención, una parte de la pasta de catalizador reciclada por la tubería (21) se extrae por una válvula (32). El flujo de pasta de catalizador así separada se alimenta a una instalación de lavado con agua (33) representada esquemáticamente. Esta instalación de lavado puede comprender lavadores agitados o una o varias columnas de lavado, especialmente para un funcionamiento de forma continua de una columna a contracorriente.

Se alimenta el catalizador, después de lavarlo según las condiciones descritas anteriormente, a una instalación (34) de tratamiento básico. Esta instalación puede comprender uno o varios reactores agitados. El tratamiento con una base fuerte puede realizarse de manera discontinua o continua.

Después del tratamiento básico, se alimenta el catalizador regenerado a una nueva instalación de lavado (35), parecida a la instalación (33). Se lava el catalizador regenerado y, en el ejemplo ilustrado, se mezcla con el flujo de catalizador nuevo alimentado a la parte del reactor (9) por el conducto (30). En otro modo de realización, se alimenta el catalizador regenerado directamente al reactor (9). Se ilustrarán los detalles y ventajas de la invención con los ejemplos dados a continuación únicamente a modo indicativo.

Ejemplo 1:

En una instalación representada en la figura 1, se procede a la hidrogenación de adiponitrilo a hexametilendiamina de forma continua a una temperatura de 82°C y una presión de 2300 kPa. El medio de reacción contiene adiponitrilo alimentado por el tubo (13), hidrógeno alimentado por el tubo (17), potasa, hexametilendiamina, agua y un catalizador que comprende níquel Raney. Se elimina una parte del catalizador usado correspondiente a la cantidad de catalizador nuevo alimentada. Se determinan los caudales de adiponitrilo y catalizador nuevo para tener una producción de hexametilendiamina con una selectividad superior o igual al 98,5%.

Según la invención, se separa una parte de la pasta de catalizador reciclada por la canalización (21) por la válvula (32) y se alimenta a un procedimiento de regeneración. El caudal másico de catalizador así separado se representa por el valor R. Se lava con agua a una temperatura de 40°C la pasta de catalizador en una primera etapa. Se realizan varios lavados sucesivos. La concentración de hexametilendiamina, determinada por valoración cromatográfica en fase gaseosa, en la última agua de lavado es de 3000 ppm. Se introduce el catalizador lavado en una segunda etapa en un reactor agitado con una solución de sosa al 20% en peso. Se mantiene la mezcla a la temperatura de ebullición del medio durante 3 horas. Se lava a continuación el catalizador tratado, en una tercera etapa, con agua a 80°C. Se realizan varios lavados sucesivos. La última agua de lavado contiene un 0,03% en peso de sosa. El catalizador así obtenido presenta una actividad catalítica igual a un 60% de la actividad catalítica del catalizador nuevo. Se mezcla el catalizador regenerado con un caudal másico R con catalizador nuevo que presenta un caudal másico N de manera que se mantenga una relación de catalizador regenerado R/(R+N) igual a 0,8. En

estas condiciones, para un funcionamiento óptimo del reactor, el consumo de catalizador nuevo por tonelada de HMD producida es de 0,50 kg.

Ejemplo comparativo:

- 5 Se repite el ejemplo 1, con la excepción de que se recicla el conjunto de catalizador separado al reactor por la canalización (21).
- 10 Como en el ejemplo 1, se determinan los caudales de adiponitrilo y catalizador nuevo para tener una producción de hexametilendiamina con una selectividad superior o igual al 98,5%. En estas condiciones, para un funcionamiento óptimo del reactor, el consumo de catalizador nuevo por tonelada de HMD producida es de 1,35 kg.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento continuo de fabricación de compuestos que comprenden al menos una función amina mediante hidrogenación de un compuesto que comprende al menos una función nitrilo, caracterizado porque consiste en:

- alimentar un gas que contiene hidrógeno y un compuesto que comprende al menos una función nitrilo a un reactor de tipo pistón en el que circula un medio de reacción que comprende partículas en suspensión de catalizador basado en metal Raney, una base mineral y agua,

- trasegar a la salida del reactor de pistón una parte del medio de reacción que contiene el compuesto que comprende al menos una función amina después de la separación del catalizador y reciclar la otra parte al reactor de pistón,

- reciclar el catalizador separado al reactor de pistón,

- alimentar al reactor de pistón un flujo de catalizador nuevo;

caracterizado porque se somete una parte del catalizador separado a un procedimiento de regeneración que comprende una primera etapa de lavado con agua para eliminar los compuestos orgánicos, una segunda etapa de tratamiento con una base fuerte y una tercera etapa de lavado con una solución acuosa de hidróxido alcalino y/o agua.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el caudal másico R de catalizador regenerado reciclado y el caudal másico N de alimentación de catalizador nuevo deben satisfacer la ecuación I siguiente:

$$0,60 \leq \frac{R}{R + N} \leq 0,95 \quad (I)$$

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el caudal másico R de catalizador regenerado reciclado y el caudal másico N de alimentación de catalizador nuevo deben satisfacer la ecuación II siguiente:

$$0,70 \leq \frac{R}{R + N} \leq 0,90 \quad (II)$$

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la primera etapa de lavado con agua se realiza con agua a una temperatura comprendida entre 10 y 50°C.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 4, caracterizado porque el lavado con agua de la primera etapa se realiza para obtener en el último agua de lavado una concentración de compuestos orgánicos inferior o igual al 1% en peso.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el tratamiento básico se realiza con una solución acuosa que contiene un hidróxido alcalino.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el hidróxido alcalino es sosa.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 6 o 7, caracterizado porque la concentración de hidróxido alcalino en la solución anteriormente citada está comprendida entre 10 y 25% en peso.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado porque el tratamiento básico se realiza a una temperatura superior a 80°C.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el lavado con agua de la tercera etapa se realiza con agua y/o una solución acuosa de hidróxido alcalino con una concentración mínima de hidróxido alcalino de 0,012% en peso, a una temperatura comprendida entre 40 y 90°C.

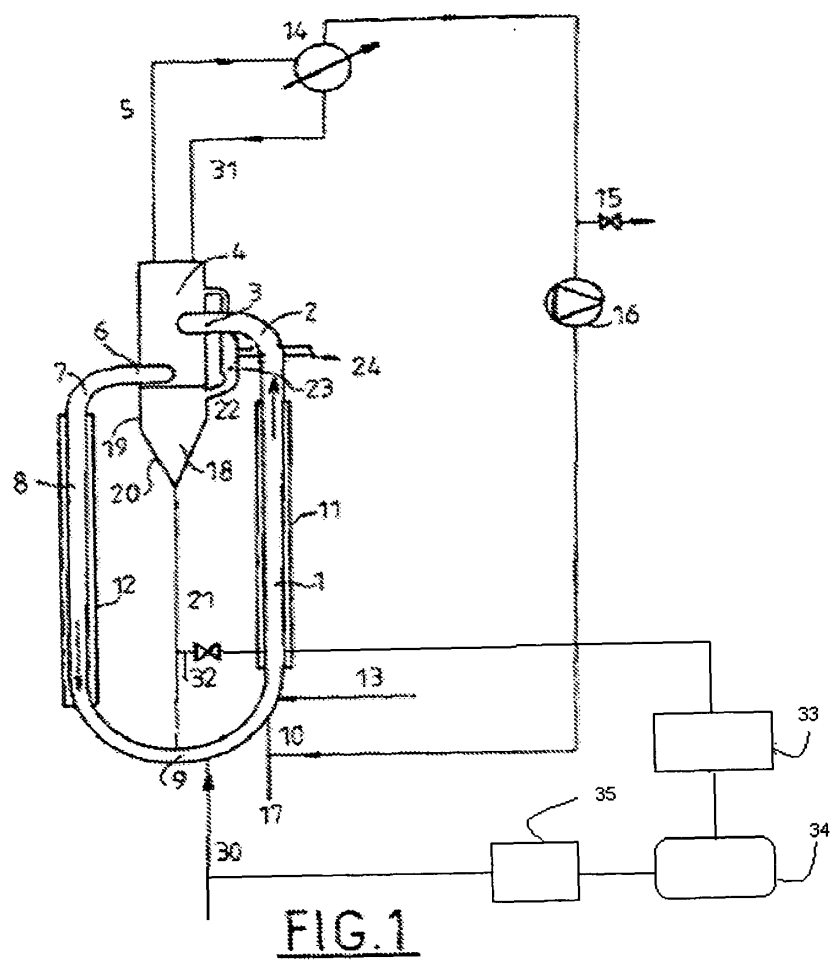
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el lavado de la tercera etapa se realiza para obtener en la última agua de lavado una concentración de hidróxido alcalino superior o igual a 0,012% en peso.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 u 11, caracterizado porque el hidróxido alcalino es sosa.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el procedimiento de

regeneración se realiza con aire.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el procedimiento de regeneración del catalizador se realiza en atmósfera que no contiene oxígeno o en atmósfera inerte.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque las aguas utilizadas para las etapas de lavado y la solución de hidróxido alcalino están desoxigenadas.
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el catalizador regenerado tiene una actividad catalítica correspondiente a un 35 a 80% de la actividad catalítica del catalizador nuevo.
17. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el catalizador regenerado tiene una actividad catalítica correspondiente a un 40 a 70% de la actividad catalítica del catalizador nuevo.
18. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto de nitrilo es adiponitrilo y la amina sintetizada es hexametildiamina.
19. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el medio de reacción comprende un disolvente constituido por la amina producida mediante la reacción de hidrogenación.
20. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque comprende, a la salida del reactor de pistón, una zona de decantación de partículas de catalizador, reciclándose la fase sobrenadante al reactor de pistón por un primer bucle externo que incluye una extracción del medio que contiene amina, reciclándose la fase decantada al reactor de pistón por un segundo bucle externo.
21. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el catalizador está basado en níquel Raney o cobalto Raney.
22. Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque el catalizador comprende un promotor elegido de los elementos pertenecientes a los grupos 12 y 4 a 7 de la clasificación periódica de los elementos y sus asociaciones.
23. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la base mineral se elige del grupo que comprende LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH o sus mezclas.
24. Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque la base mineral se elige del grupo que comprende KOH y NaOH o sus mezclas.
25. Procedimiento según las reivindicaciones 23 o 24, caracterizado porque la cantidad de base en el medio de reacción está comprendida entre 0,1 mol de base por kg de catalizador y 2 mol de base por kg de catalizador.
26. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la temperatura de reacción está comprendida entre 50 y 150°C y la presión de hidrógeno está comprendida entre 0,1 MPa y 10 MPa.



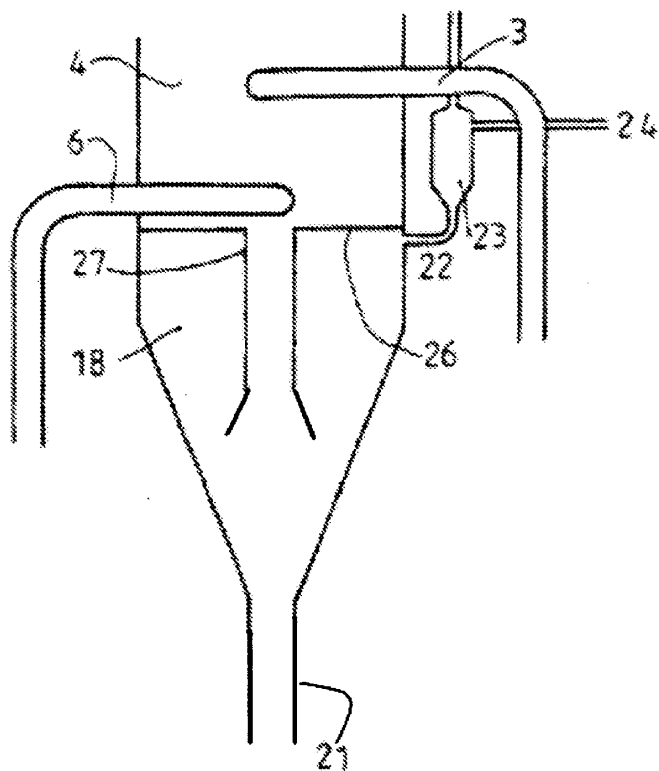


FIG.2