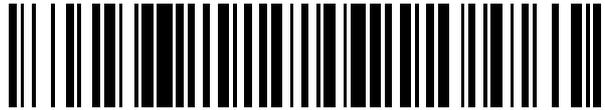


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 196**

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: **15.06.2007** **E 07788893 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2013** **EP 2035365**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de hexametildiamina**

30 Prioridad:

20.06.2006 FR 0605464

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

29.08.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**AMOROS, DANIEL y
RACHEZ, DENIS**

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 421 196 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 hexametildiamina

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de hexametildiamina mediante hidrogenación de adiponitrilo en presencia de un catalizador.

10 La hexametildiamina es un intermedio químico de gran importancia, especialmente utilizado como monómero en la fabricación de poliamidas. Así, la hexametildiamina se utiliza asociada con ácido adípico para formar una sal de amina, el adipato de hexametildiamina, igualmente llamado sal de nailon. Esta sal se emplea para la fabricación de poli(hexametilenadipamida), más habitualmente denominada PA 6,6.

15 La hexametildiamina es igualmente un intermedio químico importante en la fabricación de compuestos de diisocianato.

Los procedimientos de fabricación de hexametildiamina utilizados a escala industrial consisten en hidrogenar un compuesto de dinitrilo, a saber adiponitrilo, en presencia de un catalizador.

20 Así, son conocidos y explotados varios procedimientos de hidrogenación. Pueden clasificarse en dos grandes grupos en función del catalizador utilizado y de las condiciones de temperatura y presión.

En el primer grupo de procedimientos, el catalizador es generalmente un óxido metálico tal como óxido de hierro u óxido de cobalto.

25 La hidrogenación se realiza a presiones y temperaturas elevadas y a menudo en presencia de amoníaco.

30 El segundo grupo comprende procedimientos que utilizan catalizadores metálicos de tipo Raney tales como níquel Raney o cobalto Raney. La hidrogenación puede ejecutarse a una presión y una temperatura poco elevadas. El catalizador metálico Raney se utiliza a menudo en combinación con elementos metálicos u óxidos metálicos dopantes. Para mantener la actividad y selectividad de este tipo de catalizador, es necesario y obligatorio utilizar una base fuerte.

35 En estos grupos de procedimientos, se recupera el producto hidrogenado de hexametildiamina en forma pura mediante una cascada de destilaciones destinada a eliminar el agua y las impurezas ligeras por una parte y las impurezas pesadas por otra parte.

Se entiende por impurezas ligeras, en el campo de la destilación de compuestos orgánicos, los compuestos que presentan un punto de ebullición inferior al de o a los de la hexametildiamina.

40 Asimismo, las impurezas llamadas "pesadas" son aquellas que presentan un punto de ebullición más elevado que el de la hexametildiamina.

Según las condiciones de ejecución del procedimiento de hidrogenación, estará más o menos favorecida o limitada la formación de impurezas pesadas o ligeras.

45 No obstante, se forman obligatoriamente impurezas, pues se generan por la descomposición de ciertos compuestos o mediante reacción entre las moléculas presentes.

50 Entre estas impurezas, se pueden citar hexametenimina (HMI), diaminociclohexano (DCH), tetrahydroazepina (THA) y aminometilciclopentenamina (AMCPA).

55 La mayoría de estas impurezas son molestas en la utilización de hexametildiamina especialmente como monómero para la fabricación de poliamidas. Efectivamente, pueden generar impurezas en la poliamida obtenida, provocando una coloración amarillenta de esta y heterogeneidades en el material que inducen fallos y roturas especialmente en el transcurso de la fabricación de hilos.

60 La presencia de estas impurezas o compuestos se detecta y mide especialmente mediante análisis polarográfico, expresado cuantitativamente por el índice polarográfico (Ipol) o moles de THA por millón de moles de HMD, y mediante análisis cromatográfico en fase gaseosa para la determinación de las concentraciones de HMI, DCH y AMCPA.

Es por tanto necesario ejecutar un procedimiento de recuperación de la hexametildiamina contenida en el medio de reacción de hidrogenación que permita obtener este compuesto con un grado de pureza elevado.

65 Ya se ha propuesto un procedimiento de recuperación de hexametildiamina que comprende una primera destilación del medio de reacción de hidrogenación para eliminar el agua. En esta columna de destilación, se elimina

igualmente la impureza hexametenimina (HMI) puesto que se arrastra por el agua que se destila.

La fracción de cola recogida en esta primera destilación se somete a una segunda destilación en la que se eliminan las impurezas ligeras.

5 Se obtiene el producto hidrogenado puro de hexametilendiamina en una tercera destilación de la fracción de cola recuperada en la segunda destilación.

Se eliminan las impurezas pesadas en la fracción de cola de esta tercera etapa de destilación.

10 El documento US3017331 describe un procedimiento de purificación de hexametilendiamina que emplea un reactor de contención para convertir las impurezas ligeras en impurezas pesadas.

15 La cascada de destilaciones descrita anteriormente presenta ciertos inconvenientes. Especialmente, puede ser difícil obtener una hexametilendiamina que presente una pureza elevada. Además, el consumo de energía es elevado.

Uno de los objetivos de la presente invención es proponer un procedimiento de fabricación de hexametilendiamina mediante hidrogenación de adiponitrilo que comprenda un procedimiento de recuperación de la diamina, que permita obtener de manera controlada una diamina pura y con un consumo de energía minimizado.

20 Para ello, la invención propone un procedimiento de fabricación de hexametilendiamina (HMD) mediante hidrogenación de adiponitrilo en presencia de un catalizador de hidrogenación, que consiste, sucesivamente, en:

25 - hidrogenar el adiponitrilo con la ayuda de hidrógeno o de un gas que contiene hidrógeno, y recuperar o trasegar de esta etapa un flujo E_0 que contiene los compuestos hidrogenados;

- someter el flujo E_0 a una primera destilación para recuperar una fracción de cabeza E_1 que contiene agua y las iminas presentes (HMI), y una fracción de cola Q_1 que contiene los compuestos hidrogenados;

30 - someter el flujo de cola Q_1 a una segunda destilación para recuperar en la fracción de cola Q_2 los compuestos que forman las impurezas de punto de ebullición superior al de HMD llamadas impurezas "pesadas", y en la fracción de cabeza E_2 , una fracción que contiene los compuestos hidrogenados. Estas impurezas pesadas se llaman generalmente "alquitranes" en el campo de la química orgánica;

35 - someter el flujo de cabeza E_2 a una tercera destilación para recuperar una fracción de cabeza E_3 que comprende los compuestos o impurezas ligeros y una fracción de cola Q_3 que contiene los compuestos hidrogenados; y

- someter el flujo Q_3 a una cuarta destilación para recuperar una fracción de cabeza E_4 constituida por HMD y una fracción de cola Q_4 que contiene las impurezas pesadas.

40 Esta cascada de destilaciones sucesivas permite desde la segunda destilación eliminar la mayor parte de los compuestos o impurezas de temperatura de ebullición elevada, o impurezas pesadas.

45 Así, la eliminación al inicio del procedimiento de estas impurezas "pesadas" permite mejorar y facilitar el funcionamiento de las destilaciones siguientes. A modo de ejemplo, se reduce en gran medida el atascamiento de los elementos de relleno de las columnas. Además, se minimiza la energía necesaria para purificar la HMD en las destilaciones sucesivas.

50 Es igualmente ventajoso para limitar las pérdidas de hexametilendiamina tratar las fracciones Q_2 y Q_4 que contienen las impurezas "pesadas". Este tratamiento puede ejecutarse en una columna de destilación clásica con destilación de la diamina o en columnas de tipo evaporación en capa fina. La diamina recuperada puede reciclarse ventajosamente en una de las columnas precedentes como la última columna de destilación o la columna que permite separar las impurezas pesadas y recuperar la fracción Q_2 .

55 Este procedimiento se aplica especialmente cuando la etapa de hidrogenación se ejecuta en presencia de un catalizador basado en un metal Raney tal como un níquel Raney o cobalto Raney asociado con una base mineral fuerte tal como sosa o potasa.

60 Efectivamente, la presencia de una base fuerte puede generar la formación de productos de alto peso molecular, especialmente cuando el medio se calienta a temperaturas relativamente elevadas, tales como las alcanzadas en los hervidores de las columnas de destilación.

El procedimiento de la invención se aplica a la fabricación de hexametilendiamina (HMD) mediante hidrogenación de adiponitrilo en presencia de un catalizador basado en níquel Raney.

65 La reacción de hidrogenación se ejecuta en dispositivos clásicos para la realización de esta reacción y en las

condiciones de temperaturas habituales.

A modo de ejemplo de ilustración de la ejecución de esta reacción de hidrogenación, se pueden citar las patentes: FR 913997, FR 1463409, BE 700877, US 3821305, US 3056837, WO 00/37424 y WO 00/03972.

5 Las diferentes etapas de destilación se ejecutan en los dispositivos de destilaciones clásicos y habituales, tales como columnas de platos perforados, columnas de platos de válvula, columnas de relleno, columnas de relleno estructurado o columnas de platos.

10 Las condiciones de funcionamiento de estas columnas se indicarán en la descripción detallada de un modo de realización de la invención.

La invención permite recuperar una hexametildiamina que presenta una pureza elevada que responde a las especificaciones requeridas especialmente para la fabricación de poliamida.

15 Surgirán otras ventajas y detalles de la invención más claramente a la vista de la descripción detallada de un modo de realización del procedimiento de la invención, con referencia a la figura 1 única adjunta que representa un esquema sinóptico de este modo de realización del procedimiento de la invención.

20 Se alimenta un medio de reacción E_0 procedente de una etapa de hidrogenación de adiponitrilo, no representada, en presencia de un catalizador basado en níquel Raney y potasa a una columna de destilación 1. Esta columna 1 funciona a una presión de 6,6 kPa a 29,3 kPa con un número de platos teóricos comprendido entre 5 y 20.

Esta columna es una columna de relleno estructurado.

25 Esta columna 1 llamada columna de deshidratación permite recuperar en la cabeza E_1 el agua contenida en el medio de reacción, así como la hexametildiamina. La fracción de cola Q_1 comprende menos de 50 ppm de agua.

30 Se alimenta esta fracción Q_1 a una segunda columna de destilación 2 que funciona a una presión de 6,6 kPa a 33,3 kPa con un número de platos teóricos comprendido entre 1 y 5.

La fracción de cola Q_2 está constituida por compuestos de punto de ebullición más elevado que el de la hexametildiamina. Representa de 1 a 10% en peso de los compuestos pesados contenidos en el medio de reacción E_0 .

35 Se alimenta la fracción de cabeza E_2 a una tercera columna de destilación 3 que funciona a una presión de 1,3 kPa a 10,6 kPa con un número de platos teóricos comprendido entre 30 y 80. Esta columna 3 es ventajosamente una columna de relleno.

40 La fracción de cola Q_3 recuperada presenta una concentración de diaminociclohexano (DCH) inferior a 10 ppm.

La fracción de cabeza E_3 está constituida por compuestos ligeros de punto de ebullición inferior al de la hexametildiamina.

45 Se alimenta la fracción de cola Q_3 a una cuarta y última columna de destilación 4 que funciona a una presión de 1,3 kPa a 6,6 kPa y con un número de platos teóricos comprendido entre 30 y 70. Esta columna 4 es una columna de platos.

50 Se recupera la hexametildiamina en cabeza de la columna en forma de un flujo E_4 que contiene menos de 2 ppm de tetrahydroazepina y un lpol inferior a 15.

La fracción de cola Q_4 comprende compuestos pesados.

55 Ventajosamente, las fracciones de cola Q_2 y Q_4 pueden someterse a un tratamiento para extraer la hexametildiamina contenida, por ejemplo, mediante una destilación en columna de destilación o en una columna con evaporación en forma de capa fina (no representada).

60 El procedimiento de la invención de eliminar una parte de los compuestos pesados antes de la eliminación de los compuestos ligeros y la destilación de hexametildiamina permite realizar una separación en la tercera y cuarta columnas con un mínimo de energía y un excelente rendimiento.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de hexametildiamina mediante hidrogenación de adiponitrilo en presencia de un catalizador de hidrogenación, caracterizado porque consiste en:
- 5
- hidrogenar el adiponitrilo con la ayuda de hidrógeno o de un gas que contiene hidrógeno;
 - someter el flujo E_0 procedente del medio de hidrogenación a una primera destilación para recuperar una fracción de cabeza E_1 que contiene agua y las iminas presentes, y una fracción de cola Q_1 que contiene los compuestos hidrogenados;
 - 10
 - someter el flujo Q_1 a una segunda destilación para recuperar una fracción de cabeza E_2 que contiene los compuestos hidrogenados y una fracción de cola Q_2 que contiene los compuestos de temperatura de ebullición más elevada que la hexametildiamina;
 - 15
 - someter el flujo de cabeza E_2 a una tercera destilación para recuperar una fracción de cola Q_3 que contiene los compuestos hidrogenados y una fracción de cabeza E_3 que comprende los compuestos de punto de ebullición inferior al de la hexametildiamina formada; y
 - 20
 - someter la fracción de cola Q_3 a una cuarta destilación para recuperar una fracción de cabeza E_4 que comprende hexametildiamina y una fracción de cola Q_4 que contiene las impurezas pesadas.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador es un metal Raney elegido del grupo que comprende níquel Raney y cobalto Raney.
- 25
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la hidrogenación se ejecuta en presencia de una base mineral fuerte elegida del grupo que comprende sosa y potasa.
- 30
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las etapas de destilación se realizan en columnas de destilación elegidas del grupo que comprende columnas de platos perforados, columnas de platos, columnas de relleno, columna de platos de válvula y columnas de relleno estructurado.
- 35
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se tratan las fracciones que contienen las impurezas pesadas, Q_2 y Q_4 , en una columna de destilación para recuperar la hexametildiamina y reciclar esta hexametildiamina recuperada a la segunda o cuarta destilaciones.

FIG - 1

