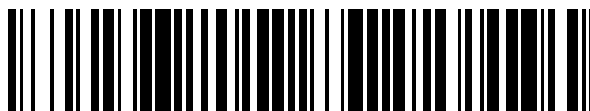


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 548 395**

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: **15.04.2011** **E 11719778 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015** **EP 2697189**

54 Título: **Proceso mejorado para la producción de hexametildiamina**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.10.2015

73 Titular/es:

RADICI CHIMICA SPA (100.0%)
Via G. Verdi 11
24121 Bergamo, IT

72 Inventor/es:

CRIPPA, TOMMASO;
ALINI, STEFANO;
GUIDA, LUCIANO y
CORONA, ALBERTO

74 Agente/Representante:

RUO, Alessandro

ES 2 548 395 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

Proceso mejorado para la producción de hexametilendiamina

5 **Campo de la invención**

[0001] La presente invención se refiere a un proceso mejorado para la producción de hexametilendiamina mediante hidrogenación catalítica de adiponitrilo; en particular, trata acerca de un proceso que comprende la regeneración continua del catalizador.

10

Antecedentes en la técnica

[0002] La hexametilendiamina, también abreviada HMD en el resto de la descripción, es un producto químico importante para aplicaciones industriales. La mayor parte de la producción mundial de esta sustancia se usa para la fabricación de nailon 6-6 mediante condensación con ácido adípico, con pequeñas cantidades usadas en la producción de poliuretanos o como agentes de reticulación en resinas epoxi.

15

[0003] El presente proceso para la producción de HMD se basa esencialmente en las enseñanzas de la patente de Estados Unidos N° 3.821.305. Brevemente, en el proceso descrito en dicha patente, se introducen simultáneamente adiponitrilo (también abreviado ADN en el resto de la descripción) e hidrógeno en la parte inferior de una columna de reacción, llena de HMD producida en la reacción, un álcali cáustico, agua y un catalizador de tipo Raney (por ejemplo, níquel-Raney). Las relaciones de concentración de las especies presentes en el reactor se deben mantener en intervalos determinados, para garantizar la conversión total del ADN en HMD con un buen rendimiento, y cantidades muy bajas de impurezas; para asegurar unos buenos resultados también es importante la agitación continua del sistema de reacción, mantener una presión parcial de hidrógeno constante en el intervalo de 1 a 5 MPa (1 a 5 MPa (10 a 50 bar)) (presión manométrica), y una temperatura mantenida en el intervalo de 60 a 100 °C.

20

25

[0004] En estas condiciones, el medio de reacción es una mezcla esencialmente líquida de HMD-agua, que contiene entre el 93 % y el 97 % en peso de HMD, en la que se encuentran suspendidas las partículas del catalizador metálico; el álcali cáustico (preferentemente sosa cáustica, NaOH) es esencialmente insoluble en la mezcla de HMD-agua y da lugar a una fase líquida separada, una solución acuosa de una concentración entre el 25 y el 55 % en peso aproximadamente del álcali, que está presente en el sistema de reacción en forma de película sobre la superficie de las partículas catalíticas.

30

[0005] Un problema conocido con este tipo de proceso es la alta velocidad de desactivación del catalizador, que da lugar a una tasa de conversión global reducida del ADN y una selectividad reducida hacia la HMD, produciendo así un incremento en la producción de impurezas.

35

[0006] Una primera posible causa de desactivación es la sedimentación del catalizador, que es más pesado que la mezcla de HMD-agua, en puntos muertos del recipiente de reacción; el catalizador que sedimenta en ciertos puntos del recipiente deja de tomar parte en la reacción y experimenta una desactivación rápida, y debe ser sustituido por un catalizador fresco.

40

[0007] Otro factor importante en la desactivación del catalizador es la acumulación de grupos nitrilo de ADN sobre la superficie del catalizador. El artículo "Hydrogenation of adiponitrile catalyzed by Raney Nickel. Use of intrinsic kinetics to measure gas-liquid mass transfer in a gas induced stirred slurry reactor", C. Mathieu et al, Chemical Engineering Science vol. 47 n° 9-11, 2289-94 (1992), describe que los catalizadores de tipo Raney tales como de níquel o cobalto, cuando se usan en procesos de hidrogenación a baja presión como en este caso, se desactivan rápidamente por la acumulación de grupos nitrilo sin reaccionar en la interfase líquido-sólido entre el medio de reacción y el catalizador. Dicha acumulación se puede ver favorecida por una dispersión no uniforme del ADN en la mezcla de reacción, que puede dar lugar a zonas de la mezcla en las que haya presente una alta concentración de este producto químico.

45

50

[0008] De acuerdo con la patente de Estados Unidos N° 3.821.305 es necesario adoptar medidas para mantener la actividad del catalizador por encima de un valor mínimo. La eficacia de la "capacidad de hidrogenación" de la masa del catalizador sobre la reacción se puede expresar en función de la concentración del catalizador suspendido (por ejemplo, en peso) en el medio de reacción junto con su posible actividad residual promedio en términos de cantidad de hidrógeno contenido en el catalizador, medido por ejemplo en cm³ normales de H₂ por gramo de catalizador, Ncm³ de H₂/gCAT; los valores típicos de actividad del catalizador fresco están comprendidos entre 60 y 80 Ncm³ de H₂/gCAT aproximadamente. En la práctica, solo se puede usar parte de esta capacidad potencial para la reacción, debido a fenómenos que se producen con el paso del tiempo de procesamiento, como la fragmentación mecánica del tamaño de partícula del catalizador, incrementando el contenido de finos de la masa del catalizador, o el envenenamiento de las partículas catalíticas, que da lugar a una distribución estadística de actividades en la masa del catalizador, según diferentes niveles de desactivación de las partículas catalíticas.

55

60

65

[0009] Una buena operación de hidrogenación en condiciones de estado estacionario debe tener cuidado con estos fenómenos, introduciendo operaciones útiles para mantener constante la "capacidad de hidrogenación" de la masa del catalizador durante la operación y muy relacionada con la tasa de producción deseada.

5 **[0010]** El artículo "Gas holdup and liquid recirculation in gas-lift reactors", Y. C. Hsu et al., Chemical Engineering Science, Vol. 35, 135-141 (1980) enseña que se puede evitar la presencia de zonas de alta concentración de ADN en la mezcla de reacción adoptando condiciones que generen un flujo turbulento en el medio de reacción; esto se puede obtener por ejemplo mediante altas velocidades de recirculación de líquidos en el reactor. El mismo problema se aborda en la patente de Estados Unidos N° 6.281.388 B1, que desvela el uso de mezcladores, preferentemente un estado estático, para mejorar la dispersión en la mezcla de reacción del ADN introducido en el mismo. Por último, la solicitud de patente de Estados Unidos 2010/0130789 A1 describe un proceso de producción de HMD que tiene lugar en un reactor de flujo de pistón, en el que el catalizador se mantiene al nivel de actividad deseado mediante el control de la velocidad de alimentación en el reactor del nitrilo y/o del catalizador, de tal forma que se mantiene en un intervalo deseado de relación molar de nitrilo introducido por unidad de tiempo a caudal en peso de catalizador.

15 **[0011]** No obstante, la adopción de estas medidas solo puede reducir pero no evitar la desactivación del catalizador, que de esta forma se debe renovar continuamente para mantener la eficiencia de la reacción a niveles adecuados para aplicaciones industriales. La renovación de catalizador en general se obtiene en procesos conocidos mediante la extracción de una parte de la mezcla de reacción del reactor; separando el catalizador de la fase líquida, que se envía a procesos de purificación corriente abajo de la reacción para la recuperación de HMD; sometiendo el catalizador agotado (o parcialmente agotado) a un tratamiento de regeneración; y reintroduciendo el catalizador regenerado en la reacción; en la práctica, para mejorar la actividad media del catalizador, en general solo se vuelve a introducir en el reactor parte del catalizador regenerado, descargándose la parte restante; la cantidad de catalizador descargado se sustituye por una cantidad igual de catalizador fresco.

25 **[0012]** La regeneración del catalizador agotado (o parcialmente agotado) está dirigida a eliminar los compuestos orgánicos (en general poliaminas) y compuestos inorgánicos (en general alúmina y aluminato) formados en el proceso de hidrogenación, que podrían coagular los poros del catalizador, impidiendo el transporte de hidrógeno hacia las superficies internas de los poros e inhibiendo de esta forma, y en última instancia inactivando, la actividad catalítica.

30 **[0013]** La regeneración de los catalizadores de Raney es el objeto de algunos documentos de patente.

35 **[0014]** La patente de Estados Unidos N° 6.518.449 B1 desvela un proceso para la hidrogenación de nitrilos con un catalizador de Raney en el que el catalizador agotado, separado de la mezcla de reacción, se trata con una solución alcalina acuosa, en la que la concentración de anión es de al menos 0,01 mol/l, a una temperatura inferior a 130 °C; y a continuación el catalizador se lava con agua o una solución alcalina, hasta que el pH del agua de lavado se encuentre en el intervalo entre 12 y 13.

40 **[0015]** La solicitud de patente de Estados Unidos 2010/0267989 A1 describe un proceso de producción de HMD que tiene lugar en un reactor de flujo de pistón, en el que una parte de la mezcla de reacción se extrae de forma continua en la salida del reactor y el catalizador contenido en dicha porción se separa de la fase líquida y se envía a una fase de regeneración, que consta de una primera operación de lavado con agua para eliminar la mayor parte de los compuestos orgánicos, a continuación un tratamiento con una base inorgánica para eliminar los aluminatos, y por último una etapa de lavado con agua o una solución de hidróxido de metal alcalino.

50 **[0016]** La patente de Estados Unidos N° 4.429.159 desvela un proceso para la producción de una amina tal como hexametildiamina a partir de un nitrilo tal como adiponitrilo en el que el nitrilo se hidrogena a presión en presencia de un catalizador de níquel-Raney.

[0017] No obstante, los métodos descritos en estos documentos adolecen del inconveniente de requerir el uso de volúmenes relativamente altos de soluciones básicas que se deben eliminar de forma segura, lo que en general supone tratamientos de pre-acondicionamiento prolongados y de un alto consumo.

55 **Sumario de la invención**

[0018] Es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso mejorado para la producción de hexametildiamina mediante hidrogenación catalítica de adiponitrilo, que comprende una regeneración continua de catalizador que resuelve los problemas de la técnica anterior.

60 **[0019]** Es otro objeto de la invención proporcionar un aparato que lleve a cabo dicha regeneración continua.

65 **[0020]** Estos objetos se consiguen con la presente invención que, en un primer aspecto, se refiere a un proceso para la producción de hexametildiamina mediante hidrogenación de adiponitrilo, que comprende: la introducción de hidrógeno y adiponitrilo en un reactor que contiene un catalizador de Raney, agua y una base inorgánica para formar un medio de reacción; la mezcla del medio de reacción para proporcionar una concentración uniforme de

adiponitrilo en el reactor; y la hidrogenación de adiponitrilo para formar hexametildiamina; dicho proceso caracterizado por que:

- 5 – se extrae continuamente del reactor un flujo de medio de reacción que comprende el catalizador y se envía a un aparato de lavado, dicho flujo que atraviesa dicho aparato en una dirección determinada;
- se introduce agua de forma continua en el aparato de lavado, y se hace que lo atraviese a contracorriente con respecto a dicho flujo de medio de reacción;
- una solución rica en agua que contiene hexametildiamina y la base inorgánica, que resulta del lavado del catalizador, se envía de forma continua a un primer tanque;
- 10 – se introduce de forma continua hexametildiamina en bruto extraída del reactor de hidrogenación en dicho primer tanque y se mezcla con dicha solución rica en agua para así obtener una composición de mezcla global tal que tenga lugar la separación de fases entre una primera fase que consiste en una solución a base de agua que contiene esencialmente todas las bases inorgánicas y una segunda fase que consiste en una solución de agua-hexametildiamina;
- 15 – una suspensión en agua del catalizador lavado se extrae de forma continua del aparato de lavado, se envía a un tanque de sedimentación, y después de la separación de agua, una parte del catalizador regenerado se vuelve a introducir en el reactor de hidrogenación, con la parte no devuelta hacia el reactor que se compensa con la adición de catalizador fresco.

20 **[0021]** El proceso de la presente invención tiene varios rasgos característicos. En primer lugar, el lavado del catalizador se realiza simplemente con agua, en lugar de con soluciones básicas necesarias en los procesos de la técnica anterior; esto reduce la cantidad global de productos químicos potencialmente peligrosos involucrados en el proceso. En segundo lugar, la solución alcalina derivada del lavado del catalizador se extrae en forma de solución concentrada de HMD que contiene todas las bases inorgánicas, de esta forma con un volumen relativamente bajo
25 cuando se compara con los métodos de la técnica anterior, que hace posible y facilita los tratamientos posteriores a los que se debe someter a la solución. Otras ventajas, que serán evidentes de la siguiente descripción detallada, comprenden el hecho de que el lavado continuo del catalizador de la presente invención permite un consumo optimizado del agua usada para la operación, al tiempo que proporciona una recuperación eficaz de la HMD. Esta optimización hace factible reducir los tiempos de procesamiento y la velocidad de recirculación del catalizador, produciendo así una reducción de la cantidad total de catalizador involucrado en el proceso de fabricación de HMD,
30 y reduciendo los riesgos en costes operativos y de capital de explotación. Por otra parte, la mejor eficacia en la separación de la base inorgánica también minimiza los efectos peligrosos, muy conocidos en la materia, relacionados con la fractura por corrosión bajo tensión provocada por álcalis a altas temperaturas que podría tener lugar, en particular, en la sección de purificación de la planta, en especial en zonas muertas calientes que
35 normalmente están presentes en el equipo de la planta, por ejemplo, las empleadas en operaciones de destilación.

Breve descripción de los dibujos

[0022]

- 40 – La Figura 1 es una ilustración esquemática del equipo completo para la producción de HMD que realiza el proceso de la invención;
- la Figura 2 es una ilustración esquemática, en sección transversal, de un aparato de lavado preferido para su uso en el proceso de la invención.

Descripción detallada de la invención

50 **[0023]** El proceso de la invención se caracteriza, entre otros rasgos, por la extracción continua de parte del medio de reacción, para su envío hacia la fase de regeneración del catalizador, la regeneración continua del catalizador y la retroalimentación continua del mismo hacia el reactor de hidrogenación. El proceso se describe a continuación con referencia a las Figuras 1 y 2. En la descripción siguiente, todos los porcentajes son en peso (e.p.) a menos que se especifique en unidades diferentes. En la descripción siguiente, con frecuencia se hará referencia a la sosa cáustica, NaOH, que es la base inorgánica preferida, pero se debe entender que en la invención también se pueden usar otras bases inorgánicas, tales como KOH.

55 **[0024]** La Figura 1 muestra el equipo completo para la producción de HMD (no se muestran las fases siguientes para la purificación de HMD). El reactor de hidrogenación es de tipo "elevación de gas", en concreto, tal que se introduce un gas reactivo en la parte inferior del reactor y se deja difundir en el medio de reacción, provocando también la agitación natural del mismo. Este reactor, y el proceso realizado en el mismo, son esencialmente
60 similares a los descritos en la patente de Estados Unidos N° 3.821.305.

[0025] Brevemente, el reactor se encuentra en forma de recipiente de reacción tubular vertical, 1, provisto en su interior con un dispositivo de eyección, 2, de forma que promueve la agitación del medio de reacción resultante del caudal de hidrógeno, y en la parte superior con otros dispositivos, 3 y 4, que permiten la separación del gas del
65 líquido y la extracción del recipiente de reacción del producto hidrogenado, que tiene un bajo contenido de

catalizador, haciendo así posible mantener unas concentraciones de catalizador relativamente altas en el recipiente de reacción.

5 **[0026]** La parte superior del reactor está conectada, a través de una tubería de gases, a una bomba de recirculación de gases, 5, para la reintroducción de hidrógeno en la parte inferior del reactor. A la parte inferior del reactor también hay conectadas tuberías para la introducción en el recipiente de reacción de adiponitrilo, 6, una suspensión acuosa de catalizador, 7, una solución acuosa de sosa cáustica, 8, e hidrógeno, 9. El hidrógeno consumido en la reacción se sustituye con la introducción de hidrógeno fresco a través de la tubería 10.

10 **[0027]** Parte del gas se ventila través de la tubería 11, el fin de esta liberación que es mantener el contenido de hidrógeno en el gas recirculado por encima de un valor determinado.

[0028] La salida de hexametildiamina clarificada se descarga a través de la tubería 12.

15 **[0029]** La tubería 13 se usa para eliminar una cantidad de medio de reacción cuyo contenido catalítico es equivalente a la cantidad suministrada a través de la tubería 7. De esta forma, la concentración de catalizador en el medio de reacción permanece constante.

20 **[0030]** Los parámetros principales del proceso son: una temperatura de reacción comprendida entre 60 y 100 °C, y preferentemente entre 70 y 90 °C; una presión parcial de hidrógeno comprendida entre 1 y 5 MPa (10 y 50 bar), preferentemente entre 2 y 3,5 MPa (20 y 35 bar), por encima de la presión atmosférica; una relación molar de H₂O/NaOH en el medio de reacción comprendida entre 2 y 130, preferentemente entre 7 y 70; una relación de NaOH/catalizador en el medio de reacción comprendida entre 0,2 y 12 (preferentemente entre 0,3 y 3) moles de NaOH por kg de catalizador; y una concentración de catalizador en el medio de reacción comprendida entre el 1 y el
25 35 %, preferentemente entre el 10 y el 30 % en peso. Se ha observado que trabajar en estos intervalos permite maximizar tanto la tasa de conversión de ADN como la selectividad de la reacción hacia la HMD (en concreto, la formación de subproductos se mantiene tan baja como sea posible).

30 **[0031]** Además de lo que se describe en la patente de Estados Unidos Nº 3.821.305, el equipo de la presente invención comprende un aparato de lavado, 14, que recibe de forma continua en su parte superior un caudal de medio de reacción procedente de la tubería 13, y en su parte inferior un caudal de agua procedente de la tubería 15; el agua introducida a través de la línea 15 preferentemente es agua desmineralizada. En el aparato 14 tiene lugar el lavado del catalizador de los compuestos orgánicos e inorgánicos.

35 **[0032]** El catalizador entra en el aparato por su parte superior y se mueve descendentemente debido a la gravedad; el agua entra en el aparato por la parte inferior del mismo y se mueve ascendentemente debido al empuje ejercido por la bomba de alimentación de agua (o cualquier otro medio, tal como un depósito de agua situado más arriba, y que de esta forma tenga una presión hidrostática más alta, que el aparato 14; dicha bomba o medio no se muestran en el dibujo).

40 **[0033]** Durante este movimiento ascendente, el agua elimina de la superficie del catalizador los compuestos orgánicos e inorgánicos mencionados anteriormente. La fase líquida que abandona el aparato 14 por su parte superior es una solución de HMD rica en agua, que contiene la base inorgánica transportada en el aparato de lavado por el catalizador y dichos compuestos orgánicos e inorgánicos; esta fase líquida se introduce, a través de la tubería
45 16, en un primer tanque 18. En el tanque 18 también se introduce de forma continua, a través de la línea 12, un caudal de HMD en bruto producida en el reactor. El tanque 18 preferentemente está agitado, para así favorecer la homogenización de la mezcla líquida en el mismo. El caudal procedente de la línea 12 se ajusta a una velocidad tal que, combinado con el caudal de la fase líquida procedente de la tubería 16, dé lugar a una mezcla rica en HMD en el tanque 18 de una composición global tal que sea inestable; el contenido de HMD de esta mezcla debe ser de al
50 menos el 75 %, y preferentemente de al menos el 88 %. En la parte inferior de este tanque 18, esta mezcla se introduce en el tanque 20, a través de la línea 19. De hecho, como es sabido en la técnica, en sistemas de álcali-agua-HMD, cuando el agua está presente a concentraciones inferiores al 30 % aproximadamente, el sistema no es estable y se separa en una solución de HMD-agua y una fase de base acuosa, inmiscible en aquella, que contiene una parte importante del álcali presente originalmente. La solución acuosa que contiene álcali producida en el
55 tanque 20 se envía para su eliminación a través de la línea 28.

[0034] Un resultado importante de dicha separación es que la fase que contiene HMD que abandona el tanque 20 tiene un contenido de compuestos alcalinos significativamente inferior que en los métodos de la técnica anterior; los inventores han observado que esta separación espontánea permite la eliminación de hasta el 80 % del álcali procedente de la regeneración catalítica, que de lo contrario se introduciría en la fase de purificación de la HMD. La solución de HMD-agua así obtenida, extraída del tanque 20 a través de la línea 27, de esta forma se puede enviar a fases de purificación para la recuperación de HMD, sin necesidad de un tratamiento previo dedicado de eliminación de álcalis. Los inventores han comprobado que trabajando de esta forma, la recuperación global de HMD en el proceso es superior al 98 % de la cantidad enviada hacia el aparato de lavado junto con el catalizador. Trabajando
60 de otra forma, de acuerdo con los métodos de la técnica anterior, no se puede alcanzar este resultado, y la máxima recuperación posible de HMD se obtiene de un compromiso con la necesidad de realizar una separación eficiente
65

del álcali aguas arriba de la fase de purificación.

[0035] El catalizador introducido en la parte superior del aparato de lavado 14 alcanza la parte inferior del mismo limpio de impurezas y por tanto regenerado, y abandona el aparato de lavado a través de la tubería 17 en forma de suspensión acuosa, alcanzando un tanque de sedimentación, 21; en este tanque, el catalizador sedimenta debido a la gravedad, dando lugar a un sobrenadante, esencialmente agua sin catalizador, que se extrae del sistema a través de la tubería 22, y una masa catalítica húmeda que se vuelve a introducir en el reactor a través de la línea 7. Las líneas 25 y 26 se usan respectivamente para extraer parte del catalizador "agotado" del reactor y añadir algo de catalizador fresco para mantener la eficiencia de reacción a un nivel deseado, como se ha indicado previamente.

[0036] El aparato de lavado, 14, preferentemente tiene una estructura de torre como se muestra esquemáticamente en la Figura 2. La torre contiene varios platos 23, 23', 23'',..., a niveles diferentes, no necesariamente equidistantes a lo largo del eje del aparato 14, y está conectada a las tuberías 13, 15, 16 y 17, como se ha explicado anteriormente. El número de platos está comprendido de forma conveniente entre 2 y 100, y preferentemente entre 5 y 40. Los platos dividen el espacio interno de la torre en una serie de volúmenes, cada uno correspondiente a una fase de lavado en la operación de lavado. Cada plato presenta aberturas, de manera que permiten la caída del catalizador desde un plato al inmediatamente inferior; para este fin, las aberturas en el siguiente plato, cuando se observan en una vista cenital, no están alineadas, y cualquier par de platos próximos se verían como "ciegos" en dicha vista cenital. El área global de las aberturas en cada plato está comprendida entre el 1 y el 50 % aproximadamente, y preferentemente entre el 5 y el 25 %, del área del propio plato.

[0037] El alcance de las aberturas del catalizador, y por tanto el paso del mismo desde una fase de lavado a la siguiente (es decir, desde un plato al inmediatamente inferior) se puede provocar por agitación natural inducida en el sistema por caudales líquidos; no obstante, preferentemente el fenómeno se favorece por medios mecánicos, por ejemplo, una serie de palas, una por cada plato, conectadas a un eje giratorio central (palas y eje no mostrados en la Figura 2), que "barren" la superficie de los platos moviendo el catalizador depositado sobre ella hacia las aberturas.

[0038] Las dimensiones de la torre, el número de fases de lavado, y si están presentes, la velocidad de rotación de las palas de barrido, controlan el tiempo de residencia del catalizador en la torre y así la eficacia de lavado de la operación de lavado.

[0039] En la parte superior del aparato 14, en la que se recibe el caudal del medio de reacción procedente de la tubería 13, opcionalmente hay presente una zona de sedimentación, 24, en la que se deja sedimentar el catalizador antes de que se envíe a las fases de lavado. Esta zona tiene la función de aumentar tanto como sea posible la sedimentación de los finos catalíticos, reduciendo así su arrastre con la solución de HMD-agua que abandona el aparato de lavado en su parte superior. En la práctica, esta zona se puede producir insertando, por ejemplo, un haz de tubos o un Cyclon en la parte superior del aparato 14 (la parte que recibe el caudal de la tubería 13) de tal forma que en esta zona se reduzca la velocidad de ascensión del caudal de líquidos, minimizando así las turbulencias y reduciendo la energía cinética de las partículas sólidas para minimizar el arrastre de las partículas catalíticas más finas.

[0040] Los parámetros operativos de la torre de lavado se pueden ajustar para conseguir una eficacia de lavado óptima con un consumo mínimo de agua.

[0041] El objetivo de lavado catalítico es devolver su actividad a un intervalo comprendido entre el 40 y el 70 % aproximadamente de su actividad original. Los inventores han observado que, para conseguir este resultado, es necesario realizar el tratamiento de lavado continuo de tal forma que satisfaga al mismo tiempo diversas condiciones. En primer lugar, se debe garantizar que la suspensión de agua del catalizador que abandona la parte inferior de la torre tenga un grado de alcalinidad residual, expresado como porcentaje en peso de HMD, inferior al 1 %, y preferentemente inferior al 0,5 %. En segundo lugar, los mejores rendimientos de lavado se obtienen al controlar la composición de la solución que abandona la parte superior de la torre de lavado, de tal forma que esta solución tenga un contenido de HMD de al menos el 20 % y preferentemente de al menos 45 % en peso. A continuación, es importante controlar la concentración de catalizador en la suspensión de agua que abandona la parte inferior de la torre, de manera que ésta sea inferior al 25 %, y preferentemente entre el 5 y el 15 % en peso. Por último, el tratamiento de lavado debe ir seguido de un postratamiento que garantice un contenido de agua adecuado en el reactor de hidrogenación, comprendido entre el 1 y el 10 %, preferentemente entre el 3 y el 6 % en peso de la fase líquida; esto se puede obtener controlando el tiempo de residencia de la suspensión catalítica en el tanque de sedimentación 21.

[0042] Los valores reales de los parámetros citados anteriormente no se pueden dar con precisión, debido a que éstos dependen de las dimensiones del reactor de hidrogenación y del aparato de lavado, de los detalles de construcción del mismo, de la producción y de las velocidades de regeneración del catalizador impuestas en el sistema global, o en última instancia, de la distribución del tamaño de partículas del catalizador; no obstante, para cualquier ensamblaje de reactor/aparato de lavado determinado y catalizador real, los parámetros de procesamiento que permiten satisfacer las condiciones anteriores se pueden determinar fácilmente con unos pocos ensayos.

[0043] Los inventores han comprobado que la cantidad de agua necesaria para lavar el catalizador está comprendida entre 0,1 y 10 kg, y preferentemente entre 0,5 y 3 kg, por 1 kg de medio de reacción introducido en el aparato 14 a través de la tubería 13. Este valor real de la relación también incluye la cantidad de agua necesaria para mantener la suspensión catalítica lavada suficientemente fluida para que se mueva a través del sistema, y que
5 opcionalmente se puede añadir en un contenedor separado aguas abajo del aparato de lavado (es decir, no es necesario introducir toda el agua necesaria para satisfacer las relaciones anteriores en la parte inferior del aparato de lavado).

[0044] Para que la acción de lavado sea eficaz, es necesario enviar hacia la etapa de lavado una cantidad de catalizador inferior a 0,5 kg, preferentemente entre 0,01 y 0,05 kg, por kg de ADN introducido en el reactor. Como se ha indicado anteriormente, es necesario sustituir parte del catalizador empleado con catalizador fresco; los inventores han comprobado que los mejores resultados se consiguen usando entre 0,3 y 2 kg, preferentemente entre 0,4 y 0,9 kg, de catalizador fresco por 1000 kg de HMD producida.

[0045] La invención se ilustrará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

[0046] Se realizó un proceso de hidrogenación continuo de ADN en HMD en un sistema del tipo descrito en el texto en referencia a las Figuras 1 y 2.

[0047] La mezcla de reacción en el reactor 1 comprende una fase líquida de HMD y subproductos (95 % en peso aproximadamente), agua (4 % en peso aproximadamente), NaOH (0,6 % en peso), y una suspensión sólida de catalizador de níquel-Raney que contiene cromo (20 % en peso aproximadamente de la cantidad total de la mezcla de reacción); esta mezcla se mantiene agitada mediante un caudal continuo de hidrógeno de recirculación a una temperatura de 80 °C y a una presión parcial de hidrógeno de 2,9 MPa (29 bar) por encima de la presión ambiente (presión manométrica). En estas condiciones se introduce un caudal continuo de ADN en el reactor a través de la línea 6, junto con una suspensión de catalizador y una solución de NaOH al 30 %. Se introduce hidrógeno fresco en el reactor a través de la línea 10 para compensar el hidrógeno reaccionado y para mantener la presión constante.

[0048] Simultáneamente, se extrae un caudal de la mezcla reaccionada, casi sin partículas catalíticas separadas en los dispositivos 3 y 4, a través de la línea 12 y se envía al tanque 18. A través de la línea 13, se extrae de forma continua una segunda parte de la mezcla reaccionada del reactor y se envía a un aparato de lavado (14) similar al mostrado en la Figura 2; este aparato tiene una altura de 9,1 m, y comprende 25 platos, cada uno tiene una superficie de las aberturas igual al 14 % de la superficie del plato; un eje giratorio coaxial respecto al aparato de lavado, que pasa a través de una abertura central de cada plato, tiene 25 palas en posiciones correspondientes a la superficie superior de cada plato, para mover el catalizador que sedimenta sobre los platos hacia las aberturas, favoreciendo así el movimiento global descendente del catalizador en el aparato.

[0049] En la parte inferior del aparato 14 a través de la línea 15 se introduce agua desionizada de forma continua. El resultado de este proceso de lavado es la extracción, desde la parte superior del aparato (línea 16) de una solución de base acuosa que contiene el 55 % en peso de compuestos de amina, y desde la parte inferior (línea 17) una suspensión de agua que contiene el 13 % en peso de catalizador. De esta forma, se obtiene una concentración de compuestos de amina en las aguas de recirculación del catalizador inferior al 0,2 % en peso, mientras que el catalizador regenerado tiene una actividad, medida como Ncm^3 de H_2/gCAT , igual al 65 % de la actividad del catalizador fresco. Para conseguir este resultado regenerador de la actividad, el catalizador se lava a una tasa de 1 kg de catalizador por 35 kg de ADN introducidos en el reactor y el consumo de catalizador fresco es de 0,65 kg por 1000 kg de HMD producido.

[0050] La solución de base acuosa procedente de la línea 16, que contiene toda la sosa cáustica presente en el catalizador que entra en el aparato de lavado, se introduce en el tanque 18, en el cual también se introduce, a través de la línea 12, un caudal de mezcla de reacción procedente del reactor de hidrogenación. Así, en el tanque 18 se forma una mezcla rica en HMD, que comprende compuestos de amina, agua y NaOH. Esta mezcla es inestable, y se separa espontáneamente en una fase orgánica y en una fase de base acuosa. Para tener un análisis preciso, que no se vea afectado por contribuciones externas, por ejemplo, el efecto de la pared, la forma de recipiente, el tiempo de residencia, etc.), la mezcla se centrifuga a 4000 rpm durante 12 minutos. A continuación, se toma una muestra de la fase orgánica y se analiza para medir la concentración de sodio con un espectrómetro de plasma acoplado por inducción, que da como resultado 214 ppm expresado como NaOH. La concentración de HMD de esta muestra también se analiza por valoración, que también da lugar a un 89,5 % en peso con respecto a la masa de la muestra original.

Ejemplo 2

[0051] Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 hasta la etapa en la que se forma la mezcla rica en HMD en el tanque 18. A una muestra de esta mezcla se le añade agua hasta la formación de una sola fase, para así poder analizar la cantidad total de sosa en la muestra antes de que se produzca la separación de fases. Se toma una

muestra de esta solución de una sola fase y se mide su concentración de sodio que, teniendo en cuenta la dilución con agua, es igual a 901 ppm expresado como NaOH. Esto significa que, de la muestra original, se puede separar aproximadamente el 76 % del sodio en el tanque 18. A partir de estos datos, se puede calcular la composición del fluido resultante de la mezcla de la línea 12 con la línea 16, es decir: 89,5 % de HMD, como se indica en el Ejemplo 1, 901 ppm de NaOH y, por diferencia, el 10,4 % de agua aproximadamente. Estos datos se presentan como Ejemplo 1 en la Tabla 1 y como Ejemplo 1-2 en la Tabla 2.

Ejemplos 3-12 (comparativo)

10 **[0052]** Se realizaron una serie de ensayos de lavado en condiciones discontinuas, como es conocido en la técnica.

15 **[0053]** Se realiza un proceso de hidrogenación continuo de ADN en HMD como se describe en el Ejemplo 1. Una parte de la mezcla de reacción se extrae del reactor y se pone en un tanque aparte; en primer lugar la mezcla se agita, a continuación se interrumpe la agitación permitiendo que el catalizador sedimente, y se extrae el líquido sobrenadante. A continuación se añade agua a la pasta húmeda de catalizador en una cantidad tal que la concentración de aminas en la suspensión de agua sea inferior al 0,5 % en peso. La adición de agua se realiza siguiendo diferentes tiempos de adición; en particular, en un primer experimento (ensayo 3) se añade en una sola etapa toda el agua necesaria para producir una suspensión con una concentración de aminas inferior al 0,5 % en peso; los otros ensayos (4-12) se realizan subdividiendo la cantidad total de agua en varias adiciones posteriores seguido de agitación, sedimentando el catalizador, y eliminando el líquido antes de la siguiente extracción, hasta que se obtiene la concentración de aminas objetivo. Otra condición comprobada en los ensayos es el número n-ésimo de etapas de lavado cuyas aguas se deben recoger para recuperar al menos el 99,5 % de la HMD puesta inicialmente en el tanque.

25 **[0054]** Los parámetros y resultados de este ensayo se resumen en la Tabla 1, que presenta:

- el ejemplo cuyas condiciones se resumen (con el encabezado "Ejemplo" en la Tabla);
- el número de etapas de lavado ("Adiciones de agua");
- el número de la n-ésima etapa de lavado tras las cual se recupera el 99,5 % de la HMD ("Lavados recuperados");
- la composición global de un ensayo dado, en porcentaje en peso, que resulta de la suma de todas las adiciones de agua en ese ensayo ("Composición global");
- la cantidad de HMD recuperada, en forma de porcentaje sobre la HMD puesta inicialmente en el tanque ("HMD recuperada");
- la relación ponderal entre el agua usada y la HMD recuperada en un ensayo dado ("Relación de H₂O/HMD").

35

Tabla 1

Ejemplo	Adiciones de agua	Lavados recuperados	Composición global (% e.p.)			HMD recuperada	Relación de H ₂ O/HMD
			HMD	H ₂ O	NaOH		
1	Continuas	N/D	89,5	10,4	0,09	99,65	0,12
3	1	1	3,85	96,15	0,004	99,88,	25,00
4	2	2	31,39	68,58	0,03	99,88	2,18
5	3	3	48,35	51,61	0,05	99,88	1,07
6	4	4	56,63	43,32	0,05	99,88	0,77
7	5	4	70,74	29,20	0,07	99,58	0,41
8	6	5	71,65	28,28	0,07	99,66	0,39
9	7	6	72,30	27,64	0,07	99,70	0,38
10	8	7	72,77	27,16	0,07	99,73	0,37
11	9	7	77,69	22,23	0,07	99,52	0,29
12	10	8	77,45	22,47	0,07	99,58	0,29

Ejemplo 13 (comparativo)

40 **[0055]** Para evaluar el máximo rendimiento de separación de sosa, como se ha realizado en el Ejemplo 1, se preparan dos mezclas con composiciones como las de los Ejemplos 7 y 12. A continuación se analizan las fases orgánicas con la misma técnica descrita en los ejemplos anteriores. En la Tabla 2 se proporcionan las composiciones de las soluciones preparadas y de la sosa encontrada en la fase orgánica después de la centrifugación. En la Tabla 2 no es posible proporcionar un valor para el valor de separación en el Ejemplo 7 puesto que la diferencia entre el contenido de sosa antes y después de la centrifugación es muy baja (5 ppm) e inferior al error medio del método analítico usado. Esto significa que, de hecho, no se produce separación de fases y por tanto
45 que toda la sosa permanece en la misma fase que la HMD y no es posible separarla como se ha descrito anteriormente.

Tabla 2

Composición	Solución original			Después de la centrifugación	
	HMD (% e.p.)	H ₂ O (% e.p.)	NaOH (ppm)	NaOH (ppm)	Rendimiento de separación
Ejemplos 1-2	89,5	10,4	901	214	76 %
Ejemplo 7	70,7	29,3	681	686	ND
Ejemplo 12	77,2	22,7	750	694	7,5 %

Comentarios sobre los resultados

- 5 [0056] La comparación entre los datos de concentración de sodio en la fase orgánica, que resulta de los procedimientos del Ejemplo 1 y del Ejemplo 2, muestra que el proceso de la invención permite una reducción notable en el contenido de sodio en el caso de la invención. De forma similar, la comparación en la Tabla 2 del mismo parámetro en el Ejemplo 1 y 2 con los resultados de los Ejemplos 7 y 12 muestra que el proceso de la invención consigue un mejor rendimiento en la separación de sosa.
- 10 [0057] La comparación entre condiciones y resultados del ensayo del Ejemplo 1 por una parte, y de los Ejemplos 3-12 por otra (Tabla 1) en primer lugar muestra que, con lavados discontinuos, para obtener cifras de recuperación de HMD superiores al 99,5 % es necesario usar más o mucha más agua de la necesaria que con el proceso de la invención; esto implica un mayor grado de retención de sosa en las aguas de lavado, y un mayor consumo de energía para la evaporación de agua en el momento de la separación de HMD. Se obtiene la ventaja adicional de evitar la fractura por corrosión bajo tensión cáustica relacionada con la acumulación localizada de soluciones de sosa concentrada.
- 15 [0058] Otros resultados o ventajas útiles sobre los métodos de la técnica anterior conseguidos por la presente invención son que el proceso es sencillo, con el empleo únicamente de agua desmineralizada en las etapas de lavado en contraste con algunos métodos de la técnica anterior que usan soluciones básicas; se reduce la cantidad de catalizador involucrado en las etapas de lavado, lo que reduce los riesgos relacionados con su manipulación (el catalizador es pirofórico); y la concentración de HMD de la solución procedente de la operación de lavado es menos variable que en el caso de procesos de lavado discontinuos, que hace más sencilla la separación de sosa.
- 20
- 25

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de hexametildiamina mediante hidrogenación de adiponitrilo, que comprende: la introducción de hidrógeno y adiponitrilo en un reactor que contiene un catalizador de Raney, agua y una base inorgánica para formar un medio de reacción; la mezcla del medio de reacción para proporcionar una concentración uniforme de adiponitrilo en el reactor; y la hidrogenación de adiponitrilo para formar hexametildiamina; estando dicho proceso **caracterizado por que:**
- se extrae de forma continua del reactor un flujo de medio de reacción que comprende el catalizador y se envía a un aparato de lavado (14), dicho flujo atraviesa dicho aparato en una dirección determinada;
 - se introduce agua de forma continua en el aparato de lavado, y se hace que lo atraviese a contracorriente con respecto a dicho flujo de medio de reacción;
 - una solución rica en agua que contiene hexametildiamina y la base inorgánica, que resulta del lavado del catalizador, se envía de forma continua a un primer tanque (18);
 - se introduce de forma continua hexametildiamina en bruto extraída del reactor de hidrogenación en dicho primer tanque (18) y se mezcla con dicha solución rica en agua para así obtener una composición de mezcla global tal que tenga lugar la separación de fases, en un segundo tanque (20), entre una primera fase que consiste en una solución a base de agua que contiene esencialmente todas las bases inorgánicas y una segunda fase que consiste en una solución de agua-hexametildiamina;
 - una suspensión en agua del catalizador lavado se extrae de forma continua del aparato de lavado (14), se envía a un tanque de sedimentación (21), y después de la separación de agua, una parte del catalizador regenerado se vuelve a introducir en el reactor de hidrogenación, con la parte no devuelta hacia el reactor que se compensa con la adición de catalizador fresco.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la producción de hexametildiamina mediante hidrogenación de adiponitrilo tiene lugar a una temperatura comprendida entre 60 y 100 °C, una presión parcial de hidrógeno comprendida entre 1 y 5 MPa (10 y 50 bar) por encima de la presión atmosférica, una relación molar de agua/base inorgánica en el medio de reacción comprendida entre 2 y 130, una relación de base inorgánica/catalizador en el medio de reacción comprendida entre 0,2 y 12 moles de base inorgánica por kg de catalizador, y una concentración de catalizador en el medio de reacción comprendida entre el 1 y el 35 % en peso.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que se mezcla la hexametildiamina en bruto extraída del reactor de hidrogenación con dicha solución rica en agua en dicho primer tanque (18) en una relación de caudal tal que la mezcla rica en hexametildiamina resultante contiene al menos el 75 % en peso de hexametildiamina.
4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho contenido de hexametildiamina es de al menos el 88 % en peso.
5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha suspensión en agua del catalizador lavado tiene una concentración catalítica inferior al 25 % en peso.
6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la concentración de catalizador en dicha suspensión está comprendida entre el 5 % y el 15 % en peso.
7. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha suspensión en agua del catalizador lavado tiene un contenido de hexametildiamina inferior al 1 % en peso.
8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el contenido de hexametildiamina de dicha suspensión es inferior al 0,5 % en peso.
9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha solución rica en agua que contiene hexametildiamina y la base inorgánica, enviada de forma continua a dicho primer tanque, tiene un contenido de hexametildiamina de al menos el 20 % en peso.
10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el contenido de hexametildiamina de dicha solución rica en agua es de al menos el 45 % en peso.
11. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación de agua/medio de reacción introducido de forma continua en dicho aparato de lavado está comprendida entre el 0,1 y el 10 % en peso.
12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que dicha relación está comprendida entre el 0,5 y el 3 % en peso.
13. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador se envía a la etapa de lavado en una cantidad inferior a 0,5 kg por kg de adiponitrilo introducido en el reactor de hidrogenación.

14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el catalizador se envía a la etapa de lavado en una cantidad comprendida entre 0,001 y 0,05 kg por kg de adiponitrilo introducido en el reactor de hidrogenación.

5 15. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se introduce el catalizador fresco en el reactor de hidrogenación en una cantidad comprendida entre 0,3 y 2 kg por 1000 kg de hexametildiamina producida.

10 16. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en el que se introduce el catalizador fresco en el reactor de hidrogenación en una cantidad comprendida entre 0,4 y 0,9 kg por 1000 kg de hexametildiamina producida.

15 17. Un equipo para la producción de hexametildiamina, que comprende un recipiente de reacción tubular vertical (1) provisto en su interior con un dispositivo de eyección (2) para promover la agitación del medio de reacción, un dispositivo de separación (3) en la parte superior de dicho recipiente para permitir la separación de una fase gaseosa y una fase líquida en el medio de reacción, un dispositivo de extracción (4) en la parte superior de dicho recipiente para permitir la extracción del producto de reacción, y conectado en su parte superior, a través de una tubería de gases, a una bomba de recirculación de gases (5) para volver a introducir hidrógeno en la parte inferior del recipiente, y en su parte inferior a una tubería (6) para la introducción de adiponitrilo, una tubería (7) para la introducción de un catalizador regenerado, una tubería (8) para la introducción de una solución acuosa de una base inorgánica, y una tubería (9) para la introducción de hidrógeno, dicho equipo **caracterizado por que** además comprende:

- una tubería (12) que conecta dicho dispositivo de extracción (4) a un primer tanque (18);
- una tubería (13) que conecta dicho recipiente (1) a la parte superior de un aparato de lavado (14);
- una tubería (15) para la introducción de agua en la parte inferior de dicho aparato de lavado (14);
- 25 – una tubería (16) que conecta la parte superior de dicho aparato de lavado (14) a dicho primer tanque (18);
- una tubería (17) que conecta la parte inferior de dicho aparato de lavado (14) a un tanque de sedimentación (21), cuya parte inferior a su vez está conectada a dicha tubería (7);
- una tubería (19) que conecta la parte inferior de dicho primer tanque (18) a un segundo tanque (20) en el que se produce la separación de la fase alcalina;
- 30 – una tubería (27) conectada a dicho tanque de separación de la fase alcalina (20) para la extracción de una solución de hexametildiamina-agua que se debe enviar a fases de purificación para la recuperación de hexametildiamina; y
- tuberías (28, 22) conectadas a dicho tanque de separación de la fase alcalina (20) y dicho tanque de sedimentación (21) para la extracción de residuos del equipo.

35 18. Un equipo de acuerdo con la reivindicación 17, en el que dicho aparato de lavado del catalizador (14) tiene una estructura de torre que contiene varios platos (23, 23', 23'') a niveles diferentes a lo largo del eje de dicho aparato, teniendo cada plato una o más aberturas para permitir la caída del catalizador desde un plato al inmediatamente inferior, estando dispuestas dichas aberturas de tal manera que las aberturas en dos platos próximos cualesquiera no se superponen en una vista superior y que el área global de las aberturas en cada plato está comprendida entre el 1 y el 50 % aproximadamente del área del propio plato.

40 19. Un equipo de acuerdo con la reivindicación 18, en el que el área global de las aberturas en cada plato está comprendida entre el 5 y el 25 % aproximadamente del área del propio plato.

45 20. Un equipo de acuerdo con la reivindicación 18 o 19, que además comprende medios mecánicos para mover el catalizador depositado sobre la superficie de dichos platos hacia dichas aberturas.

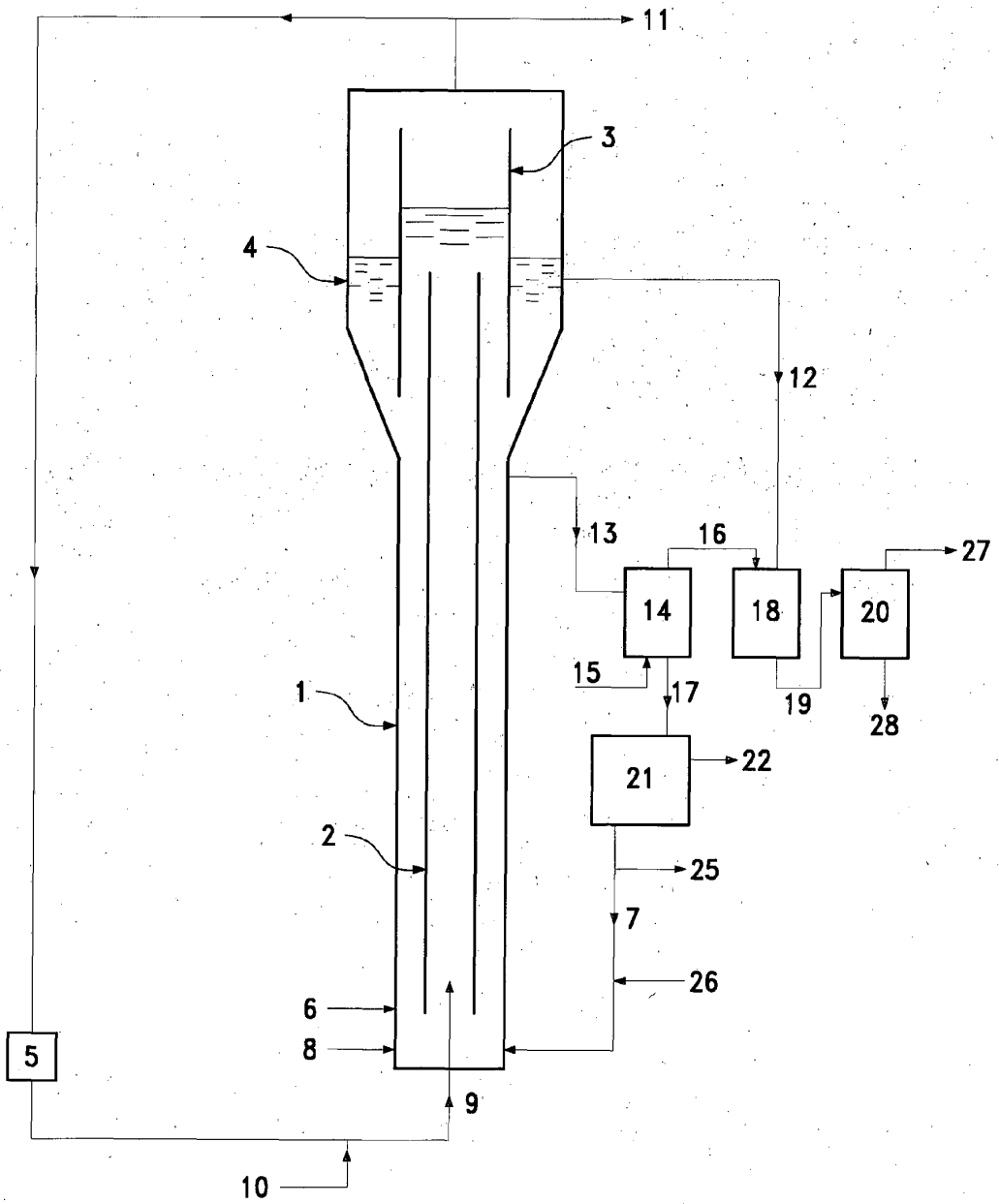


Fig. 1

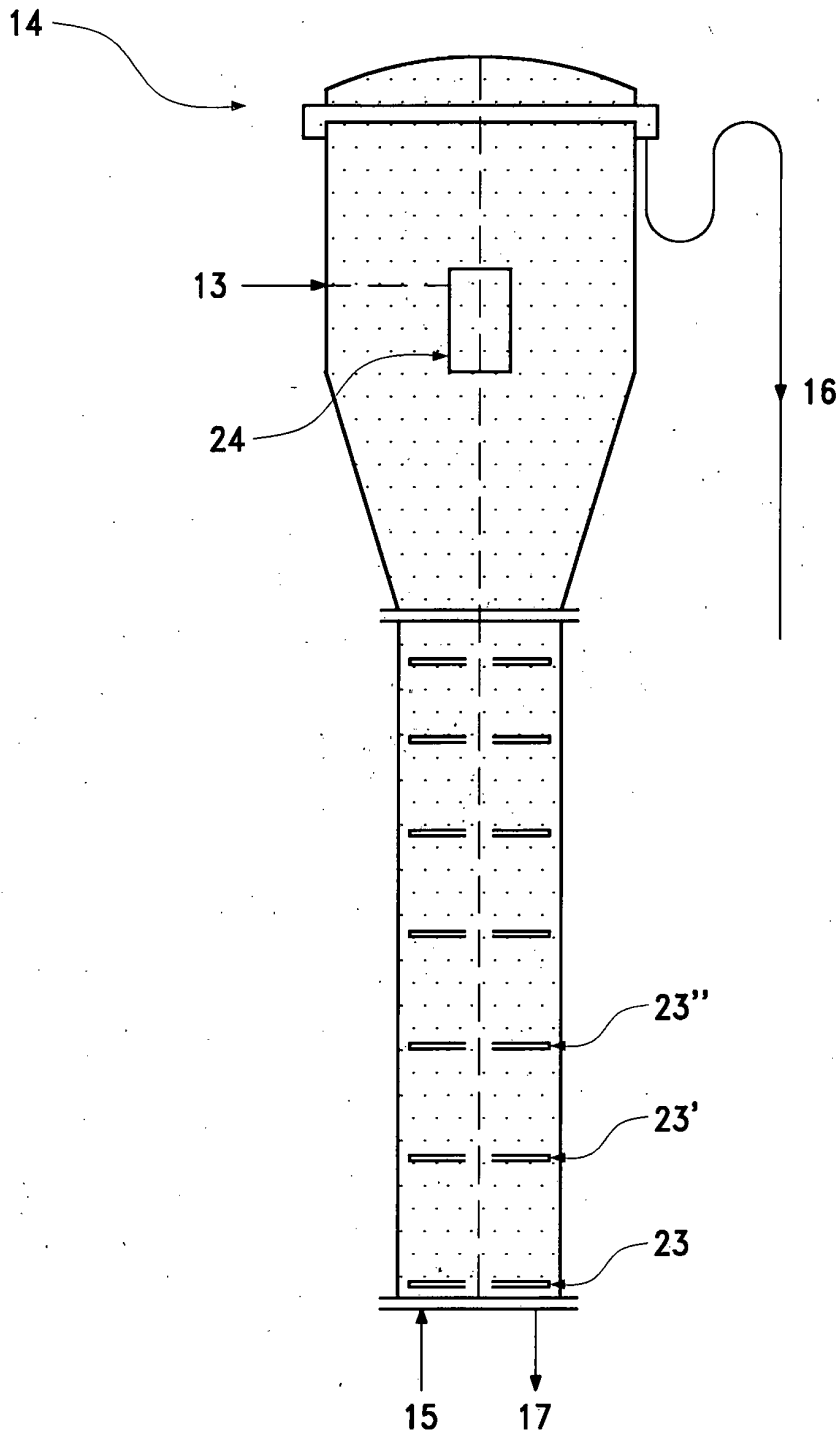


Fig. 2