

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 680**

51 Int. Cl.:

C07C 209/48 (2006.01)

C07C 209/84 (2006.01)

C07C 211/11 (2006.01)

C07C 255/24 (2006.01)

C07C 253/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2011 E 11174776 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **01.02.2012 EP 2412698**

54 Título: **DMAPN con bajo contenido de DGN y un método para la producción de DMAPA a partir de DMAPN con bajo contenido de DGN**

30 Prioridad:

29.07.2010 EP 10171187

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

04.02.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Ludwigshafen
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**MÄGERLEIN, WOLFGANG;
EBERHARDT, JAN;
MELDER, JOHANN-PETER;
KÖHLER, ULRICH;
HAHN, THILO;
KREITSCHMANN, MIRKO y
HERBRECHT, DOMINIK**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 394 680 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

DMAPN con bajo contenido de DGN y un método para la producción de DMAPA a partir de DMAPN con bajo contenido de DGN

La presente inscripción incluye la remisión a la inscripción preliminar US 61/368656 sometida en 29.07.2010.

- 5 La presente invención se refiere a un método para la producción de 3-dimetilaminopropilamina (DMAPA). Además la presente invención se refiere a una mezcla de DMAPN y 2-(dimetilaminometil)-glutaronitrilo (DGN) con un bajo contenido de DGN.

- 10 La 3-dimetilaminopropilamina (DMAPA, N,N-dimetil-1,3-diaminopropano) representa un producto intermedio importante para la producción industrial por ejemplo de jabones líquidos. Además DMAPA sirve como producto de partida para la producción de agentes de coagulación y debería en sí misma exhibir propiedades anti corrosivas.

Por regla general, se produce DMAPA mediante un proceso de dos etapas.

Comúnmente en la primera etapa se hacen reaccionar acrilonitrilo (ACN) con dimetilamina (DMA), donde por regla general se forma 3-dimetilaminopropionitrilo (DMAPN).

DMAPN es entonces en general reducido en una segunda etapa hasta DMAPA.

- 15 Según la WO 2007/128803 es ventajoso cuando para la producción de DMAPA se usa un método integral o bien un dispositivo integral de producción. Para esto se emplea la corriente del producto obtenida en primera instancia, la cual exhibe DMAPN, directamente o después de purificación para transformarlo en otra etapa hasta DMAPA. Según la enseñanza de la WO 2007/128803 aquí es de decisiva importancia para la reacción de reducción de DMAPN hasta DMAPA la calidad de la corriente de producto DMAPN de la primera reacción (DMA y ACN), en particular para el consumo del catalizador empleado en la reducción. Por ello la WO 2007/128803 enseña un método para la producción de DMAPN mediante reacción de DMA con ACN en modo continuo de conducción, donde se suministran continuamente primero DMA y luego ACN y la reacción de la corriente de la reacción ocurre en una primera zona de reacción y por lo menos parcialmente en una segunda zona de reacción.

- 20 El DMAPN así obtenido es entonces reducido con hidrógeno por regla general sin otro procesamiento en otra zona de reacción directamente hasta DMAPA.

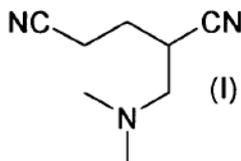
De acuerdo con la inscripción, en la hidrogenación de DMAPN puede prolongarse el tiempo de vida del catalizador de hidrogenación cuando se emplea en la hidrogenación de DMAPN un DMAPN que según lo enseñado por WO 2007/128803 es producido en dos espacios separados de reacción.

- 30 El objetivo de la presente invención respecto al estado de la técnica consistió en mejorar el tiempo de vida de los catalizadores empleados en la hidrogenación de DMAPN. En particular deberían poder mantenerse débiles las reacciones secundarias no deseadas, como la descomposición exotérmica del nitrilo, la escisión reversa de DMAPN hasta ACN y DMA o la formación de aminas secundarias mediante condensación de DMAPA durante el empleo del catalizador, sin tener que reducir la carga de catalizador. Desde el punto de vista técnico, es ventajoso un bajo contenido de DMAPN en el producto, puesto que es difícil separar DMAPN de DMAPA y en las aplicaciones subsiguientes conduce a propiedades indeseadas como olor y decoloración. El contenido de DMAPN en la descarga de hidrogenación puede ser compensado concretamente hasta un cierto grado mediante la elevación de la temperatura de reacción respecto al valor inicial, puesto que esto conduce a un mayor rendimiento, pero mediante la elevación de la temperatura de reacción surgen otros componentes secundarios que provocan reducción en la calidad. Por esta razón, la temperatura de reacción no puede ser elevada de cualquier manera. En consecuencia existió en la presente invención el objetivo de mantener baja la desactivación del catalizador durante el proceso, para prolongar con ello el tiempo de vida del catalizador con desempeño del mismo consistentemente bueno. Una medida de estas propiedades es el cociente entre la elevación de la temperatura y el tiempo de operación. Un bajo cociente entre la elevación de la temperatura y el tiempo de operación significa que el catalizador puede ser operado por un tiempo tan largo como sea posible a la temperatura de partida y que se reduce ligeramente la elevación requerida de temperatura, que dado el caso es necesaria para la compensación de la desactivación del catalizador.
- 40 Con ello, en tanto sea posible, no se alcanzan temperaturas críticas en las cuales aumentan mucho las reacciones secundarias. Por ello era también un propósito de la presente invención minimizar el cociente de la elevación de temperatura y el tiempo de operación del catalizador.

- 45 El objetivo de la presente invención pudo ser solucionado mediante un método para la producción de 3-dimetilaminopropilamina (DMAPA) mediante reacción de 3-dimetilaminopropionitrilo (DMAPN) con hidrógeno en

presencia de un catalizador, caracterizado porque el DMAPN tiene un contenido de 2-(dimetilaminometil)-glutaronitrilo (DGN) de 300 ppm o en peso o menos, referido al DMAPN.

De modo sorprendente se encontró que el 2-(dimetilaminometil)-glutaronitrilo (DGN) de la fórmula (I)



5 en el DMAPN conduce a una rápida desactivación de los catalizadores de hidrogenación de nitrilo. Sin embargo, cuando el contenido de DGN no supera un valor de 300 ppm, puede respecto al estado de la técnica alcanzarse otra elevación en el tiempo de vida. Concretamente la WO 2007/128803 manifiesta que la calidad del DMAPN empleado en la hidrogenación puede ser decisiva para la calidad del DMAPA obtenido mediante hidrogenación de DMAPN, pero no hay ninguna indicación sobre cuáles parámetros del DMAPN influyen en la reacción de hidrogenación.

10 Además, mediante el método manifestado en WO 2007/128803 no manifiesta directa e inmediatamente un DMAPN con un contenido de DGN de 300 ppm y menos. También otros documentos del estado de la técnica (por ejemplo las WO-A-2007/051786, DD-A-58306, DD-A-222011, US 4,172,091) no contienen una referencia clara e inmediata sobre cómo puede producirse un DMAPN con un contenido DGN de 300 ppm, ni que el contenido de DGN en el DMAPN tenga efecto en la subsiguiente hidrogenación.

15 En el método acorde con la invención se emplea un DMAPN con un contenido de 300 ppm o menos de DGN, referido al DMAPN empleado. Preferiblemente, en el método acorde con la invención se emplea un DMAPN con un contenido de DGN de 250 ppm y menos, particularmente preferido 150 ppm y menos y en particular preferiblemente 50 ppm y menos.

20 En una forma preferida de operación puede producirse DMAPN con un contenido de 300 ppm de DGN o menos mediante reacción continua de ACN con DMA y subsiguiente destilación. En esta forma preferida de operar, puede ocurrir la producción de DMAPN en principio de modo análogo a lo enseñado por la WO 2007/128803 o a lo enseñado por la WO 2007/051786, a cuyo contenido se hace expresa referencia.

25 Preferiblemente, la reacción de ACN con DMA en esta forma preferida de operar ocurre en una cascada de reactores, donde preferiblemente 2 a 10, particularmente preferido 2 a 8 y muy particularmente preferido 3 a 7 reactores están conectados consecutivamente. La reacción de DMA con ACN en una cascada de reactores hace posible el ajuste de diferentes condiciones de reacción. Mediante ello puede alcanzarse una reacción completa de ACN con reducción simultánea de la proporción de productos secundarios en la corriente de reacción.

30 Los reactores de la cascada pueden ser por ejemplo reactores de recipientes con agitación, reactores con circuito externo de bombeo (reactores de bucles) o reactores de tubos, donde se prefiere que el primero o los primeros reactores de la cascada de reactores sean reactores de recipiente con agitación y el último o los últimos reactores de la cascada de reactores sean reactores de tubos. En la forma preferida de operar, preferiblemente la temperatura de reacción está en los reactores en el rango de 20 ° C a 120 ° C. Más preferido es el rango de 40 ° C a 90 ° C, donde además se prefiere que la temperatura en el último reactor o bien en los últimos reactores de la cascada de reactores exhiba una temperatura de reacción inferior a la del primer o bien los primeros reactores de la cascada de reactores.

35

En la forma preferida de operar, la reacción de ACN y DMA ocurre preferiblemente en un rango de presión de 1 bar a 20 bar, preferiblemente 2 a 15 bar y particularmente preferido 3 a 8 bar, donde la presión por regla general es determinada por la presión propia del DMA empleado en las respectivas condiciones de reacción.

En una forma muy particularmente preferida de operar, la reacción de ACN con DMA ocurre en presencia de agua.

40 Cuando la reacción ocurre en presencia de agua entonces se prefiere de la proporción de agua, referida a la suma del ACN y DMA empleados, esté en el rango de 0,5 a 10 % en peso, particularmente preferido en el rango de 1 a 8 % en peso y muy particularmente preferido en el rango de 3 a 7 % en peso. La relación molar de DMA a ACN es entonces preferiblemente 1,00: 1 a 1,10:1, preferiblemente 1,01:1 a 1,08:1 y particularmente preferido 1,02:1 1 a 1,06:1.

Si en la reacción no se emplea agua adicional, es ventajoso emplear un exceso molar de DMA. La relación molar de DMA a ACN es entonces preferiblemente superior a 1,02: 1, particularmente preferido 1,04: 1 a 1,35:1 y muy preferiblemente 1,06:1 a 1,25:1.

5 En la forma preferida de operar, el suministro de ACN y DMA y opcionalmente agua puede ocurrir conjuntamente o en forma separada uno de otro. El suministro de DMA y ACN ocurre preferiblemente separadamente uno de otro. De modo particularmente preferido el suministro ocurre en el modo según el cual se introduce primero DMA en corriente en circulación que ya contiene DMAPN y el suministro de ACN ocurre preferiblemente a continuación a la combinación de DMA y DMAPN. El agua puede llegar a la corriente de reacción por ejemplo en forma de una alimentación adicional. Además es posible suministrar a la corriente de reacción por lo menos parcialmente DMA en forma de una solución acuosa. Esto puede ocurrir por ejemplo en forma de una solución acuosa al 30 a 70 % en peso de DMA. Además, el ACN empleado puede contener agua.

10 Además, ha probado ser ventajoso cuando DMA y ACN son suministrados en forma líquida. Esto permite un mayor rendimiento con mejor aprovechamiento espacio/tiempo en comparación con el método en el cual DMA es suministrado en estado gaseoso a la mezcla de reacción. De allí que el suministro de ACN así como de DMA exhibe una temperatura adecuada así como una presión adecuada, que garantizan que estos reactivos para la producción de DMAPN están presentes en forma líquida.

15 En la forma preferida de operar, mediante la reacción continua de ACN con DMA se obtiene como descarga de reacción una mezcla de reacción que contiene DMAPN, la cual por regla general aparte de DMAPN puede contener aún DMA, DGN que no reaccionaron y otros compuestos orgánicos así como dado el caso agua y dado el caso ACN que no reaccionaron.

20 En el método una parte del DMAPN puede ser recirculada como corriente circular o corriente de circulación, donde la recirculación ocurre preferiblemente después del primer reactor.

25 La mezcla de reacción de DMAPN obtenida en esta forma preferida de operar es introducida a continuación en una secuencia térmica de separación, en la cual los componentes fácilmente volátiles como también los de difícil ebullición son separados de DMAPN.

Para esto puede emplearse preferiblemente un circuito de columnas que consiste en una columna para la separación de sustancias de fácil ebullición y otra columna de destilación para la separación de los componentes secundarios difícilmente volátiles.

30 De modo particularmente preferido puede ejecutarse la separación de sustancias de fácil y de difícil ebullición en una columna donde se obtienen las sustancias de fácil ebullición en la cabeza, las sustancias de difícil ebullición en el fondo y DMAPN en una salida lateral en forma de gas o vapor.

35 En otra forma particularmente preferida de operar, la separación de sustancias de fácil y de difícil ebullición puede ocurrir en una columna con paredes de separación en la parte media, en la cual pueden obtenerse sustancias de fácil ebullición en la cabeza, sustancias de difícil ebullición en el fondo y DMAPN sobre el lado de la pared de separación ubicado opuesto a la alimentación.

40 Las sustancias de fácil ebullición (LS) como por ejemplo DMA, ACN, dado el caso agua y otros componentes secundarios de fácil ebullición son obtenidos en la cabeza de la columna de sustancias de fácil ebullición o bien en la zona de concentración. Las sustancias de difícil ebullición (SS) respecto a DMAPN son DGN y dado el caso otros componentes secundarios con baja presión de vapor. Estos son separados en la descarga de fondo de la parte de salida o bien de la columna de separación.

Las condiciones exactas de operación de la secuencia de destilación pueden ser determinadas por los expertos de acuerdo con el poder de separación de los componentes de la columna empleada, en virtud de las presiones de vapor medidas o estimadas y equilibrios de fase líquido-vapor (VLE) de los componentes introducidos en la secuencia de destilación, según métodos comunes de cálculo.

45 Preferiblemente, la secuencia de destilación exhibe componentes para la elevación del poder de separación. Los elementos de destilación pueden estar presentes por ejemplo como pisos, pilas de cuerpo completo o empaquetados ordenados. Preferiblemente para una columna de paredes de separación se emplean empaquetamientos ordenados. Para el empleo de empaquetamientos ordenados es ventajosa la baja pérdida de presión y la baja retención específica de líquido en comparación con los pisos como por ejemplo plataforma de válvulas. Los elementos pueden estar presentes en uno o varios lechos.

ES 2 394 680 T3

La descarga de reacción de la producción de DMAPN es alimentada preferiblemente en una zona espacial entre 25% y 75% de los platos teóricos de la columna de destilación (contado desde abajo). Por ejemplo la alimentación puede ocurrir acaso por debajo de la mitad de los platos teóricos. El sitio óptimo de alimentación puede ser determinado por el experto con las herramientas comunes de cálculo.

- 5 El número de pasos teóricos de separación para la separación de las sustancias de fácil ebullición, la denominada zona de concentración, está en general en el rango de 10 a 50, preferiblemente 10 a 30. El número de los pasos teóricos de separación para la separación de las sustancias de difícil ebullición, la denominada parte de salida, está en general en el rango de 10 a 50, preferiblemente 10 a 30.

- 10 La presión de cabeza de la(s) columna(s) de destilación es de modo particularmente preferido 0,1 a 10 bar, particularmente preferido 0,5 a 5 bar. De modo muy particularmente preferido se opera(n) la(s) columna(s) de destilación a presión normal.

- 15 La separación de las sustancias de difícil ebullición y de fácil ebullición ocurre en un circuito de columnas consistente en una columna para la separación de sustancias de fácil ebullición y otra columna de destilación para la separación de componentes secundarios difícilmente volátiles, de modo que se ajusta preferiblemente una temperatura en el fondo de la columna de sustancias de fácil ebullición que está por encima de la temperatura de evaporación del agua pero por debajo de la temperatura de evaporación de DMAPN. Por ejemplo, para una presión de cabeza de 1 bar (abs) puede ajustarse preferiblemente una temperatura de fondo de la columna de 100 a 170° C, particularmente preferido 110 a 150° C. En el fondo de la columna de sustancias de difícil ebullición se ajusta preferiblemente una temperatura que está por encima de la temperatura de evaporación de DMAPN pero por debajo de la temperatura de evaporación de DGN. Por ejemplo, en la columna de separación, para una presión de cabeza de columna de 1 bar (abs.), puede ajustarse preferiblemente una temperatura de fondo de columna de 170 a 200° C, particularmente preferido de 180 a 195° C.

- 20 Por regla general, el condensador en la columna de sustancias de fácil ebullición es operado a una temperatura en la cual la parte predominante de DMA o bien agua, condensa para la correspondiente presión de cabeza. Por regla general la temperatura de operación del condensador está en el rango de 25 a 100° C, preferiblemente 25 a 50° C.

Preferiblemente, el condensado que se forma en el condensador es recirculado en más de 30 %, preferiblemente más de 50 % en peso, en la cabeza de la columna de sustancias de fácil destilación. La energía necesaria para la evaporación es introducida comúnmente mediante un evaporador ubicado dentro o fuera del fondo de la columna.

- 30 En el condensador de la columna de sustancias de fácil ebullición se forma un condensado que contiene predominantemente DMA y dado el caso agua y dado el caso otros componentes orgánicos secundarios de fácil ebullición. Este condensado puede ser un recirculado como producto de partida para la reacción de síntesis de DMAPN.

En la descarga de fondo de la columna de sustancias de fácil ebullición se obtiene DMAPN como producto de fondo con DGN y dado el caso otros componentes secundarios difícilmente volátiles.

- 35 En la descarga de fondo de la columna de separación se obtiene DGN como producto de fondo y dado el caso otros componentes secundarios difícilmente volátiles (separación de DGN).

DMAPN es obtenido en la cabeza de la columna de separación.

- 40 Si ocurre la separación de las sustancias de fácil y difícil ebullición en una columna de destilación en la cual se obtienen las sustancias de fácil ebullición en la cabeza, las sustancias de difícil ebullición en el fondo y DMAPN en forma líquida o de vapor en una salida lateral o en una columna con paredes de separación en la parte media en la cual se obtienen las sustancias de fácil ebullición en la cabeza, las sustancias de difícil ebullición en el fondo y DMAPN en la alimentación ubicada en la parte lateral de la pared de separación, entonces se ajusta preferiblemente una temperatura en el fondo de la columna, la cual está por encima de la temperatura de evaporación de DMAPN pero por debajo de la temperatura de evaporación de DGN. Por ejemplo para una presión de cabeza de columna de 1 bar (abs.) puede ajustarse preferiblemente una temperatura de fondo de columna de 170 a 200° C, de modo particular preferiblemente de 180 a 195° C.

El condensador de la columna de destilación es operado por regla general a una temperatura en la cual la parte predominante de DMA o bien agua condensan a la correspondiente presión de cabeza.

- 50 Por regla general la temperatura de operación del condensador está en el rango de 25 a 100° C, preferiblemente 25 a 50° C.

Preferiblemente el condensado formado en el condensador es recirculado en la cabeza de la columna de destilación en más de 30 %, preferiblemente en más de 50 % en peso. La energía necesaria para la evaporación es aplicada comúnmente mediante un evaporador ubicado dentro o fuera en el fondo de la columna.

5 En el condensador surge un condensado que contiene predominantemente DMA y dado el caso agua y dado el caso otros componentes secundarios orgánicos de fácil ebullición.

Este condensado puede ser recirculado como producto de partida en la reacción para la síntesis de DMAPN.

En la descarga de fondo de la parte de separación se obtiene DGN como producto de fondo y dado el caso otros componentes secundarios difícilmente volátiles (separación de DGN).

10 Se obtiene DMAPN en una salida lateral en forma líquida o de vapor o bien en el lado de la pared de separación ubicado opuesto al suministro.

El DMAPN, que surge como producto de la secuencia de separación tiene comúnmente un contenido superior a 95 % en peso de DMAPN, preferiblemente más de 98 % en peso de DMAPN y particularmente preferido más de 99 % en peso de DMAPN.

15 El DMAPN obtenido en esta forma preferida de operación exhibe preferiblemente un contenido de DGN de 300 ppm o menos referido al DMAPN, particularmente preferido un contenido de 250 ppm o menos referido a DMAPN, muy particularmente preferido un contenido de 150 ppm o menos referido a DMAPN y en particular preferiblemente un contenido de 50 ppm o menos referido a DMAPN.

20 En una forma de operar muy particularmente preferida, la reacción de dimetilamina y acrilonitrilo ocurre en presencia de agua en una cascada de reactores en un ámbito de temperatura de 50 a 80° C y un rango de presión de 3 a 8 bar, donde la relación molar de DMA a ACN está en el rango de 1,02:1 a 1,10:1 y la proporción de agua está en el rango de 1 a 8 % en peso, referido a la suma de ACN y DMA empleados. Si se mantienen estas condiciones de reacción, entonces por regla general no es necesario un procesamiento por destilación de la descarga de reacción de la producción de DMAPN, para obtener un DMAPN con un contenido de DGN de 300 ppm o menos.

25 La relación en peso de DMAPN a DGN en el DMAPN así obtenido está preferiblemente en el rango de 1 000 000 : 1 a 1 000 000 : 300, particularmente preferido en el rango de 1 000 000 : 5 a 1 000 000 : 250, muy particularmente preferido en el rango de 1 000 000 : 8 a 1 000 000 : 150 y en particular preferiblemente en el rango de 1 000 000 : 10 a 1 000 000 : 100 . Por consiguiente, la presente invención se refiere también a una mezcla de DMAPN y DGN, caracterizada porque la relación en peso de DMAPN a DGN está en el rango de 1 000 000 : 5 a 1 000 000 : 250.

30 El contenido de DGN en DMAPN puede ser determinado fácilmente mediante métodos de análisis conocidos por los expertos, por ejemplo mediante cromatografía de gases.

En el método acorde con la invención para la producción de DMAPA se emplea además hidrógeno.

35 Como agente reductor pueden emplearse hidrógeno o un gas que contiene hidrógeno. El hidrógeno es usado en general con grado técnico de pureza. El hidrógeno puede ser usado también en forma de un gas que contiene hidrógeno, es decir en adiciones con otros gases inertes, como nitrógeno, helio, neón, argón o dióxido de carbono.
40 Como gases que contienen hidrógeno pueden emplearse por ejemplo gases de escape de reformador, gases de refinería, etc., siempre y cuando estos gases no contengan venenos de contacto para los catalizadores de hidrogenación empleados, como por ejemplo CO. Sin embargo, preferiblemente en el método se emplea hidrógeno puro o bien esencialmente puro, por ejemplo hidrógeno con un contenido superior a 99 % en peso de hidrógeno, preferiblemente más de 99,9 % en peso de hidrógeno, particularmente preferido más de 99,99 % en peso de hidrógeno, en particular más de 99,999 % en peso de hidrógeno.

La reacción de DMAPN con un contenido de DGN de 300 ppm o menos e hidrógeno puede ocurrir en presencia de amoníaco. Preferiblemente se emplea en el método amoníaco puro, preferiblemente amoníaco con un contenido superior a 99 % en peso de amoníaco y particularmente preferido superior a 99,9 % en peso de amoníaco.

45 En ello, en una forma preferida de operar por regla general se emplea amoníaco en relaciones molares respecto al grupo nitrilo de relación molar de 0,5 : 1 a 100 : 1, preferiblemente 2 : 1 a 20 : 1. Otra forma preferida de operar es un método en el cual no se añade amoníaco.

La reacción de DMAPN con un contenido de DGN de 300 ppm o menos con hidrógeno ocurre en presencia de un catalizador.

- 5 Como catalizadores para la hidrogenación de la función nitrilo hasta la amina pueden emplearse en particular catalizadores que como especie activa contienen uno o varios elementos del grupo secundario 8 del sistema periódico de elementos (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), preferiblemente Fe, Co, Ni, Ru o Rh, particularmente preferido Co o Ni. Allí se incluyen los denominados catalizadores de esqueleto (también denominados del tipo RaneyR, en lo que sigue también: catalizador Raney), que son obtenidos mediante lixiviación (activación) de una aleación de metal activo a la hidrogenación y otro componente (preferiblemente Al). Adicionalmente, los catalizadores pueden contener uno o varios promotores. En una forma particularmente preferida de operar se emplean catalizadores de níquel Raney o catalizadores cobalto Raney.
- 10 Los catalizadores pueden ser empleados como catalizadores completos o soportados. Como soportes se emplean preferiblemente óxidos metálicos como Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , mezclas de óxidos metálicos o carbón (carbón activado, hollín, grafito).
- 15 Los catalizadores oxidantes son activados antes del uso fuera del reactor o en el reactor mediante reducción del óxido metálico en una corriente de gas que contiene hidrógeno a elevada temperatura. Cuando la reducción del catalizador ocurre fuera del reactor, puede ocurrir además una pasivación mediante una corriente de gas que contiene oxígeno o la inmersión en un material inerte, para evitar una oxidación al aire no controlada y hacer posible una manipulación segura. Antes del uso de los catalizadores pasivados en la reacción, estos son reactivados comúnmente con gas que contiene hidrógeno a elevada temperatura.
- 20 Son catalizadores de lecho sólido particularmente preferidos los catalizadores de contacto total de cobalto manifestados en EP-A 0 742 045 o bien EP-A-0 636 409, dotados con Mn, P y metales alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs). La masa catalíticamente activa de estos catalizadores consiste, antes de la reducción con hidrógeno, en 55 a 98 % en peso, en particular 75 a 95 % en peso de cobalto, 0,2 a 15 % en peso de fósforo, 0,2 a 15 % en peso de manganeso y 0,05 a 5 % en peso de un metal alcalino, en particular sodio, calculado en cada caso como óxido.
- 25 Otros catalizadores adecuados son los manifestados en EPA-1306365, que contienen cobalto y dado el caso adicionalmente níquel así como por lo menos otro metal que dota, sobre un material de soporte en forma de partículas, caracterizado porque el cobalto y dado el caso níquel exhiben en el catalizador activo un tamaño promedio de partícula de 3 a 30 nm.
- El método acorde con la invención para la producción de DMAPA ocurre preferiblemente en forma continua de operación. Esto hace posible una conversión particularmente eficiente unida con un elevado rendimiento espacio/tiempo. La producción de DMAPA puede ocurrir también de modo discontinuo o semicontinuo.
- 30 Son reactores típicos en los cuales puede ejecutarse la hidrogenación por ejemplo reactores de recipientes de alta presión con agitación, reactores de bucle, autoclaves y reactores de lecho sólido. El método acorde con la invención es ejecutado preferiblemente en un reactor de recipientes de alta presión con agitación o reactor de lecho sólido. De modo muy particularmente preferido la hidrogenación es realizada en un reactor de lecho sólido.
- 35 El flujo a través del reactor de lecho sólido puede ocurrir de arriba hacia abajo (modo de operación en escurrimiento) o de abajo hacia arriba (modo de operación del fondo).
- El hidrógeno, DMAPN y dado el caso amoníaco pueden ser añadidos conjuntamente en la zona de reacción del reactor, por ejemplo como corriente de reactivos mezclados previamente, o por separado. Además, puede conducirse un flujo de recuperación o bien un flujo de circulación.
- 40 Por regla general, la hidrogenación es ejecutada a una presión de 1 a 500 bar, preferiblemente 10 a 400 bar, de modo particular preferiblemente a una presión de 20 a 300 bar y de modo muy particularmente preferido 30 a 200 bar. La presión es mantenida o bien controlada por regla general mediante la dosificación del hidrógeno.
- La hidrogenación ocurre en general a temperaturas de 20 a 400° C, preferiblemente 40 a 250° C, particularmente preferido 50 a 180° C y de modo muy particular preferiblemente 70 a 150° C.
- 45 La descarga de reacción del reactor de hidrogenación es conducida preferiblemente a un intercambiador de calor. Después de pasar por el intercambiador de calor, la temperatura de la descarga de hidrogenación está preferiblemente en el rango de 20 a 80° C.
- En una forma preferida de operar la hidrogenación ocurre de modo adiabático.
- 50 La descarga de hidrogenación es procesada comúnmente a continuación de la hidrogenación. En general, el hidrógeno y amoníaco son separados de la descarga de hidrogenación y pueden ser reciclados nuevamente al proceso después de la separación.

Preferiblemente se conduce la descarga de hidrogenación para el procesamiento a un separador, en el cual se separa el producto líquido crudo de los componentes gaseosos, como hidrógeno, DMA y amoníaco y puede ser llevado a un escape.

5 En una forma preferida de operar, el producto crudo puede ser conducido nuevamente en forma por lo menos parcial a la corriente de la reacción en un modo circular.

La mezcla formada de hidrógeno, DMA y amoníaco puede ser evacuada por otro escape del separador de fases y así mismo preferiblemente ser recirculada a la producción de DMAPN en el proceso o dado el caso después de la separación.

10 Respecto al estado de la técnica, la presente invención hace posible el mejoramiento adicional del tiempo de vida de los catalizadores empleados en la hidrogenación de DMAPN.

15 En particular pueden reducirse las reacciones secundarias no deseadas, como la descomposición exotérmica del nitrilo, la escisión de retorno de DMAPN hasta ACN y DMA o la formación de aminas secundarias mediante condensación de DMAPA durante el empleo del catalizador, sin tener que reducir la carga de catalizador. Desde el punto de vista técnico es ventajoso un contenido reducido de DMAPN en el producto, puesto que DMAPN se separa de DMAPA tan sólo con dificultad y en las aplicaciones siguientes conduce a propiedades no deseadas, como olor y decoloración. El contenido de DMAPN en la carga de hidrogenación puede ser compensado concretamente hasta un cierto grado mediante la elevación de la temperatura de reacción respecto al valor inicial, puesto que esto conduce a un elevado rendimiento, pero también mediante la elevación de la temperatura de reacción surgen otros componentes secundarios que reducen la calidad de modo que la temperatura de reacción no puede ser elevada de cualquier forma. El método acorde con la invención hace posible mantener baja la desactivación del catalizador durante el proceso, para con ello prolongar la vida útil del catalizador con desempeño consistentemente bueno del mismo. Una medida de estas propiedades es el cociente de la elevación de la temperatura y la duración de operación. Un cociente bajo de la elevación de la temperatura y la duración de operación significa que el catalizador puede ser operado por un tiempo tan largo como sea posible a la temperatura inicial y que se reduce poco la elevación necesaria de la temperatura que es requerida dado el caso para compensar la desactivación del catalizador, de modo que por un tiempo lo más largo posible no se alcanza una temperatura crítica, a la cual se incrementan mucho las reacciones secundarias. Mediante el método acorde con la invención puede disminuirse el cociente de la elevación de la temperatura y la duración de operación del catalizador.

La presente invención es ilustrada en virtud de los siguientes ejemplos.

30 Ejemplos

Ejemplos a) a c): producción de 3-dimetilaminopropionitrilo (DMAPN) como componentes para los ejemplos 1 - 3:

Ejecución general:

La producción de DMAPN ocurrió mediante reacción de acrilonitrilo (ACN) y dimetilamina (DMA), opcionalmente en presencia de pequeñas cantidades de agua.

35 Se empleó un equipo continuo el cual consistía en una cascada de tres autoclave con agitación conectados consecutivamente (C1 a C3). C1 poseía un volumen de 80 ml, C2 poseía un volumen de 120 ml y C3 poseía un volumen de 200 ml. Opcionalmente, después de C3 podrían estar conectados en serie aún otros cuatro autoclaves con agitación: C4, C5, C6 y C7 con un volumen en cada caso de 270 ml. Se entiende por volumen el volumen lleno con líquido.

40 Se dosificaron ACN, DMA y opcionalmente agua simultáneamente a la instalación antes de C1. El modo de operación ocurrió en el paso directo. La presión en los autoclaves era de 5 bar.

El DMAPN así producido fue inyectado sin procesamiento adicional directamente a la etapa de hidrogenación (Ejemplos 1 a 3). Se separó una parte del DMAPN crudo y se analizaron los componentes secundarios.

Ejemplo a): Producción de DMAPN para el ejemplo 1:

45 Empleo de C1, C2 y C3

Temperatura C1: 60 ° C; temperatura C2: 70 ° C; temperatura C3: 70 ° C

Dosificación de ACN: 43.3 g/h

ES 2 394 680 T3

Dosificación de DMA: 37.5 g/h (exceso de 2 % molar DMA respecto a ACN)

Dosificación de agua: 2,1 g/h (corresponde a 2,6 % en peso referido a la cantidad empleada de DMA y ACN)

Análisis de los componentes secundarios:

- 5 Para el análisis de los productos secundarios de difícil ebullición se concentró una cantidad de 1403 g de DMAPN así producido en un equipo de destilación con columna Vigreux a 100 mbar y temperatura de cabeza de 100 - 105 ° C y hasta temperatura de fondo de max. 135 ° C, hasta un residuo de 10 - 15 g.

Se realizó análisis por CG a este residuo:

Columna GC: 30 m RTX-5; ID = 0,32 mm, espesor de película = 1,5mm

- 10 Programa de temperatura: 70 ° C - 7 ° C/min - 280 ° C -30 min

Se detectó DGN a un tiempo de retención de 16 min.

El contenido de DGN, referido a la cantidad de DMAPN originalmente empleada en la destilación (1403 g) fue de 227 ppm.

Ejemplo b) producción de DMAPN para el ejemplo 2:

- 15 Empleo de C1, C2, C3, C4, C5, C6 y C7

Temperatura C1: 60 ° C; temperatura C2: 70 ° C; temperatura C3: 70 ° C; temperatura C4: 70 ° C;

temperatura C5: 70 ° C; temperatura C6: 70 ° C; temperatura C7: 60 ° C

Dosificación de ACN: 43.3 g/h

Dosificación de DMA: 37.5 g/h (exceso de 2 % molar DMA respecto a ACN)

- 20 Análisis de los componentes secundarios:

Para el análisis de los productos secundarios de difícil ebullición se concentró una cantidad de 1406 g de DMAPN así producido en un equipo de destilación con columna Vigreux a 100 mbar y temperatura de cabeza de 100 - 105 ° C y hasta temperatura de fondo de max. 135 ° C, hasta un residuo de 10 g.

Se realizó análisis por CG a este residuo (ver ejemplo a)):

- 25 El contenido de DGN, referido a la cantidad originalmente empleada de DMAPN en la destilación (1406 g) fue de 373 ppm.

Ejemplo c) producción de DMAPN para el ejemplo 3:

Empleo de C1 , C2, C3, C4, C5, C6 y C7

Temperatura C1: 60 ° C; temperatura C2: 70 ° C; temperatura C3: 70 ° C; temperatura C4: 70 ° C;

- 30 temperatura C5: 70 ° C; temperatura C6: 70 ° C; temperatura C7: 60 ° C

Dosificación de ACN: 43.3 g/h

Dosificación de DMA: 37.5 g/h (exceso de 2 % molar DMA respecto a ACN)

Dosificación de agua: 4 g/h

ES 2 394 680 T3

Para el análisis de los productos secundarios de difícil ebullición se concentró una cantidad de 1014 g de DMAPN así producido en un equipo destilación con columna Vigreux a 100 mbar y temperatura de cabeza de 100 - 105 ° C y temperatura de fondo de hasta max. 135 ° C, hasta un residuo de 5,3 g.

A este residuo se realizó análisis por CG (ver Ejemplo a)):

- 5 El contenido de DGN, referido a la cantidad originalmente empleada de DMAPN (1014g) fue de 27 ppm.

Ejemplos 1 a 3): Hidrogenación del DMAPN de los ejemplos a) a c)

Procedimiento general:

- 10 La hidrogenación continua de DMAPN hasta DMAPA fue ejecutada en un reactor de tubos arreglados perpendicularmente con una longitud que puede ser calentada de 100 cm y un diámetro interno de 6 mm (volumen del reactor de aproximadamente 28 mL).

Se llenó el reactor con 26 g de un catalizador de cobalto, cuya producción es descrita en la EP-A-0636409 (ejemplo catalizador A).

- 15 Mediante disolución de nitrato de cobalto, nitrato de manganeso y ácido fosfórico en agua se produjo una solución que contiene 10 % en peso de cobalto, 0,55 % en peso de manganeso y 0,45 % en peso de H₃PO₄. Mediante la adición de una solución de carbonato de sodio al 20% se precipitó a una temperatura de 50° C. Se lavó el precipitado formado hasta que no era detectable sodio o nitrato en el agua de lavado. La materia seca así obtenida fue macerada con agua y atomizada en una torre de atomización (temperatura de entrada = 550° C). El material atomizado fue secado a 500° C, molido y conformado en el extrusor hasta cuerdas de 4 mm de diámetro. Las cuerdas fueron secadas a 100 a 120° C y a continuación calcinadas por 1 h a 650° C y después por 3 h a 850° C.

- 20 El precursor de catalizador así obtenido contenía 90,4 % en peso de cobalto, 5,1 % en peso de manganeso, 0,3 % en peso de sodio y 3,1 % en peso de fósforo.

A continuación se redujo el catalizador (H₂, 300 ° C, 1 bar) y se pasivó (N₂/O₂; 50 ° C, 1 bar). En este estado se introdujeron los cuerpos de catalizador en el reactor de tubos y la instalación de laboratorio fue transformada en inerte con nitrógeno.

- 25 Bajo una corriente de hidrógeno de 25 NI/h se calentó en un lapso de 12 h a 280 ° C, se mantuvo por 12 h a 280 ° C y finalmente se enfrió el reactor bajo una corriente de nitrógeno. Después se elevó la presión a 180 bar y se condujo en un periodo de 4 h una cantidad de 300 ml de DMAPA en el paso directo por una corriente concurrente de hidrógeno de 50 NI/h a 50 ° C de abajo hacia arriba sobre el catalizador.

- 30 A continuación se inició la hidrogenación de DMAPN. Para ello se condujeron sobre el catalizador de abajo hacia arriba 26.4 g/h de DMAPN, 21.7 g/h de amoníaco líquido y 50 NI/h de hidrógeno. En todos los experimentos la temperatura inicial era 120 ° C. El calentamiento ocurrió con ayuda de un termostato de aceite, la medición de la temperatura ocurrió en el baño de aceite de la chaqueta. El reactor fue operado en modo isotérmico.

- 35 Después del paso por el reactor, la mezcla de reacción fue separada a 180 bar y temperatura ambiente en componentes gaseosos y líquidos. Con ayuda de una bomba de circulación, se recirculó una corriente de 80 g/h de los componentes líquidos, a la entrada de reactor. Los componentes gaseosos no fueron recirculados. A la parte remanente de la mezcla de reacción se le redujo la presión hasta 20 bar y se analizó con ayuda de un cromatógrafo de gases conectado en línea y finalmente fue capturado a 1 bar en un recipiente de descarga.

Columna GC: 60 m CP Volamine / WCOT sílica fundida 0,32 mm

Programa de temperatura: 50° C - 10 min - 15° C/min - 240° C - 30 min

- 40 Los valores indicados de DMAPN son % en peso.

Dentro de los primeros siete días, es decir las primeras 168 h, se aumentó en los experimentos el suministro de DMAPN por etapas a 52.8 g/h y el suministro paralelo de NH₃ a 43.4 g/h. Con ello, después de este periodo de tiempo la carga de catalizador era de 2.0 kg de DMAPN por kg de catalizador

- 45 Con el transcurso del tiempo, la temperatura inicial de 120 ° C fue aumentada en los ensayos, para compensar la pérdida de rendimiento condicionado por la desactivación del catalizador. Una vez la cantidad de DMAPN

determinada por cromatografía superó un valor de aproximadamente 0.3 %, se aumentó la temperatura en la chaqueta de aceite en 2 ° C. Los ensayos fueron operados por un periodo de tiempo de por lo menos 1500 h.

La desactivación del catalizador es cuantificada de la siguiente manera:

- 5 Cociente de: elevación requerida de la temperatura (con el transcurso del tiempo, proveniente de temperatura de chaqueta de 120 ° C, para garantizar un contenido residual de DMAPN de 0.3 %) y tiempo transcurrido. Mediante ello se indica después de cuantas horas en promedio la temperatura tiene que ser elevada en 1 ° C.

Ejemplo 1:

- 10 Se empleó el DMAPN del ejemplo a), el cual exhibía un contenido de 2-(dimetilaminometil)-glutaronitrilo (DGN) de 227 ppm.

Después de una duración de los ensayos de 1600 h fue suficiente una temperatura de 120 ° C, para mantener el contenido residual de DMAPN aún por debajo de 0.3 %. Con ello la desactivación del catalizador estuvo por debajo de 1 ° C / 1000 h (120° C-120° C /1600 h < 1° C/1000 h).

Ejemplo 2 (ejemplo de comparación):

- 15 Se empleó el DMAPN del ejemplo b), el cual exhibía un contenido de 2-(dimetilaminometil)-glutaronitrilo (DGN) de 373 ppm.

Después de 1700 h tuvo que ajustarse una temperatura de 128 ° C, para mantener el contenido residual de DMAPN en aproximadamente 0.3 %.

Con ello, la desactivación del catalizador fue 1° C/213 h (128° C-120° C/1700 h = 8° C/1700 h).

- 20 **Ejemplo 3:**

Se empleó el DMAPN del ejemplo c), el cual exhibía un contenido de 2-(dimetilaminometil)-glutaronitrilo (DGN) de 27 ppm.

Después de una duración de ensayos de 1600 h fue suficiente una temperatura de 120 ° C, para mantener el contenido residual de DMAPN claramente por debajo de 0.3 %.

- 25 Con ello, la desactivación del catalizador estuvo claramente por debajo de 1 ° C /1000 h (120° C-120° C / 1700 h < 1 ° C/1000 h).

Una comparación de los ejemplos 1 - 3 muestra que la velocidad de desactivación del catalizador en los ejemplos 1 y 3 es la más baja mientras que en el ejemplo 2 es la más alta.

Ejemplo 4: Producción de DMAPN con un contenido de DGN de << 300 ppm mediante destilación.

- 30 En un aparato de destilación de laboratorio con columna Vigreux se coloca DMAPN con la siguiente composición (con respecto a los componentes orgánicos) (análisis por GC: columna: 30 m RTX-5; ID = 0,32 mm, espesor de película = 1,5 mm; programa de temperatura: 70 ° C - 7 ° C/min - 280 ° C - 30 min; evaluación en porcentaje de superficie):

96.97 % de DMAPN

- 35 2.95 % de dimetilamina

0.02 % de 2-(dimetilaminometil)glutaronitrilo (200 ppm)

El contenido de agua era de 0.3 %.

Ahora se redujo mediante destilación a 100 mbar y temperaturas de fondo así como de cabeza de max. 100 ° C una pequeña parte de destilado, la cual en su parte predominante consistía en DMAPN.

- 40 La composición del fondo remanente era:

> 99.90 % DMAPN

< 0.01 % de dimetilamina

0.02 % de 2-(dimetilaminometil)glutaronitrilo

El contenido de agua era 0.02 %.

- 5 Ahora en una segunda etapa, el producto de fondo fue destilado a 100 mbar y temperatura de fondo y de cabeza de por lo menos 100 ° C, hasta que permanecía sólo una baja cantidad de sustancia residual en el balón de destilación. Se determinó la siguiente composición del destilado:

99.95 % de DMAPN

No se detectó 2-(dimetilaminometil)glutaronitrilo.

- 10 Con ello pudo obtenerse un DMAPN libre de DGN.

Ejemplo 5: Producción de DMAPN con base en el ejemplo 2 de la WO-2007/128803 (ejemplo de comparación)

La adición de DMA a ACN fue ejecutada en una cascada de recipientes con agitación operados continuamente, consistente en siete recipientes con agitación. La relación de volumen de los siete recipientes con agitación fue de 1:1 ,5:2, 5:3, 4:3, 4:3, 4:3, 4. La reacción fue ejecutada a una presión de 5 bar.

- 15 La temperatura en los dos primeros recipientes con agitación fue de 60° C, en el tercero a séptimo recipiente 40° C. La adición fue ejecutada a una carga, calculada como adición de acrilonitrilo por unidad de tiempo referida al volumen del primer recipiente con agitación, de 0,54 kg/L/h. La relación molar de insumos de DMA a ACN fue de 0,98. El contenido residual de acrilonitrilo fue aproximadamente 2 % en peso (referido a la descarga total de reacción). El tiempo de residencia promedio de la mezcla de reacción en los recipientes de las etapas de adición fue de aproximadamente 16 horas.

20 Se destiló una cantidad de 1406 g del DMAPN así producido como se describió arriba (ver ejemplo a)) hasta tener un residuo de 10 g. A este residuo se le efectuó un análisis por CG (ver ejemplo a)):

Se detectó DGN en un tiempo de retención de 16 min.

- 25 El contenido de DGN, referido a la cantidad originalmente empleada de DMAPN en la destilación (1406 g) fue de 427 ppm.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la producción de 3-dimetilaminopropilamina (DMAPA) mediante reacción de 3-dimetilaminopropionitrilo (DMAPN) con hidrógeno en presencia de un catalizador, **caracterizado porque** el DMAPN empleado tiene un contenido de 2-(dimetilaminometil)-glutaronitrilo (DGN) de 300 ppm en peso o menos, referido al DMAPN empleado.
2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el DMAPN tiene un contenido de DGN de 100 ppm en peso o menos, referido al DMAPN empleado.
- 10 3. Método según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** la producción de DMAPN con un contenido de DGN de 300 ppm o menos ocurre mediante la reacción continua de acrilonitrilo con dimetilamina hasta dar una mezcla de reacción que contiene DMAPN y se procesa mediante destilación la mezcla de reacción que contiene DMAPN.
4. Método según la reivindicación 3, **caracterizado porque** se ejecuta la destilación en la combinación de columnas consistente en una columna para la separación de las sustancias de fácil ebullición y otra columna de destilación para la separación de componentes secundarios difícilmente volátiles.
- 15 5. Método según la reivindicación 3, **caracterizado porque** se ejecuta la destilación en una columna donde se obtienen las sustancias de fácil ebullición en la cabeza, las sustancias de difícil ebullición en el fondo y DMAPN en una salida lateral en forma de gas o vapor.
- 20 6. Método según la reivindicación 3, **caracterizada porque** la destilación es ejecutada en una columna con pared de separación en la parte media, en la cual se obtienen las sustancias de fácil ebullición en la cabeza, las sustancias de difícil ebullición en el fondo y DMAPN en el lado de la pared de separación opuesto a la alimentación.
- 25 7. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el dimetilaminopropionitrilo (DMAPN) es producido mediante reacción de dimetilamina y acrilonitrilo en presencia de agua en una cascada reactores en un rango de temperatura de 50 a 80° C y un rango de presión de 3 a 8 bar, donde la relación molar de DMA a ACN está en el rango de 1,02:1 a 1,10:1 y la proporción de agua está en el rango de 1 a 8 % en peso, referido a la suma del DMA y ACN empleados.
8. Método según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el catalizador contiene como especie activa Co o Ni.
9. Método según la reivindicación 8, **caracterizado porque** el catalizador es producido por reducción de un compuesto de Co y oxígeno.
- 30 10. Mezcla de DMAPN y DGN, **caracterizada porque** la relación en peso de DMAPN a DGN está en el rango de 1 000 000 : 5 a 1 000 000 : 250.
11. Mezcla según la reivindicación 10, **caracterizada porque** la relación en peso de DMAPN a DGN está en el rango de 1 000 000 : 10 a 1 000 000 : 100.
12. El empleo de una mezcla según las reivindicaciones 10 u 11 para la producción de DMAPA.