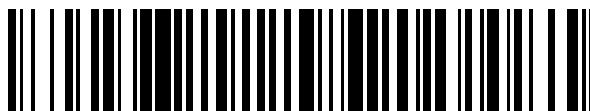


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 862**

51 Int. Cl.:

**C07C 209/72** (2006.01)

**C07C 211/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2009** **E 09771717 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013** **EP 2379487**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de bis(para-aminociclohexil)metano**

30 Prioridad:

**20.12.2008 DE 102008064280**

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

**15.04.2013**

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH  
(100.0%)**

**Alfred-Nobel-Strasse 10  
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**HIZALER HOFFMANN, EVIN;  
MLECZKO, LESLAW;  
SCHELLEN, RALPH y  
SCHUBERT, STEPHAN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 400 862 T3**

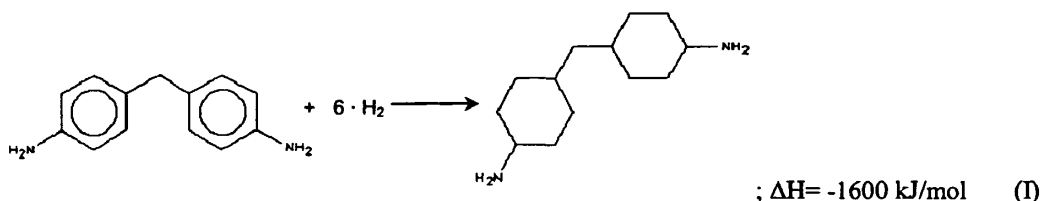
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de bis(para-aminociclohexil)metano

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de bis(para-aminociclohexil)metano mediante reacciones multifásicas de metilendianilina con hidrógeno, en el que la reacción se realiza bajo condiciones adiabáticas en 5 a 50 zonas de reacción conectadas en serie.

El bis(para-aminociclohexil)metano (PACM) se prepara en general bajo acción catalítica de catalizadores de metales de transición como, por ejemplo, catalizadores de rutenio o catalizadores de rodio, a partir de una fase líquida que comprende metilendianilina y una fase gaseosa que comprende hidrógeno en una reacción catalítica exotérmica según la fórmula (I):



El PACM preparado mediante la reacción según la fórmula (I) es un producto intermedio en la preparación de poliuretano que, a su vez, posee una amplia gama de posibilidades de uso.

Así, el poliuretano resultante se usa, por ejemplo, como base para barnices. Alternativamente puede espumarse y usarse así como espuma de poliuretano, por ejemplo, como aislante o como amortiguador.

En la reacción según la fórmula (I) se libera una cantidad considerable de calor que inicialmente se absorbe en la fase líquida y de la cual debe evacuarse de nuevo para, por ejemplo, evitar una evaporación de la fase líquida. Además, la temperatura de aquellas reacciones debe controlarse para evitar la posibilidad de reacciones secundarias explosivas como son corrientes para el experto en relación con la química de los compuestos aromáticos.

En el documento US 6.998.507 B1 se da a conocer un procedimiento para la preparación de PACM que en una etapa preliminar también comprende la preparación de la metilendianilina. La preparación de PACM según el objeto de esta invención se realiza en un reactor que comprende un catalizador monolítico en un recipiente con agitación. El catalizador es preferiblemente un catalizador de un catalizador bimetálico de rodio/rutenio.

La revelación del documento US 6.998.507 B1 no comprende ninguna indicación a eventuales modos de operación adiabáticos de la zona de reacción, aunque da a conocer una refrigeración previa de la metilendianilina antes de la entrada en la zona de reacción para la preparación de PACM.

El procedimiento es desventajoso porque en caso de fracaso de esta sencilla refrigeración prevista según el documento US 6.998.507 B1, la reacción transcurre incontrolada y pueden alcanzarse los estados de operación con riesgo de explosión previamente expuestos. Además, por tanto, simplemente ya no es posible un control de temperatura fiable y preciso con el procedimiento dado a conocer en el documento US 6.998.507 B1 debido a que se forman volúmenes considerables de la zona de reacción no en contacto directo con una superficie de intercambio de calor, de manera que es probable la formación de gradientes de temperatura no controlados dentro de la zona de reacción, lo que probablemente también constituye el motivo para el modo de operación esencialmente por lotes según el procedimiento del documento US 6.998.507 B1.

El documento EP 1 566 372 A1 da a conocer otro procedimiento para hidrogenaciones generales, entre las que también figura la hidrogenación aquí considerada de metilendianilina en PACM según la fórmula (I), en el que en el procedimiento aquí dado a conocer se dan a conocer disposiciones de lecho fluidizado en tubos. Las zonas de reacción formadas mediante esto pueden llenarse de distintos materiales de catalizador. Además, el documento EP 1 566 372 da a conocer que sólo antes y/o después de un número de tres zonas de reacción conectadas en serie puede realizarse una refrigeración.

El documento EP 1 566 372 A1 no contiene una revelación concreta referente a un modo de operación adiabático o isotérmico. A falta de una revelación referente al aislamiento térmico para las zonas de reacción y en vista de la alta relación de superficies con respecto a volumen de la disposición de tubos según el documento EP 1 566 372 A1, de ello se puede concluir que se desea evacuar calor por las superficies de los tubos, lo que conduce a un modo de operación más bien politrópico del procedimiento.

5 El procedimiento según la revelación del documento EP 1 566 372 A1 es desventajoso, ya que al igual que en el caso del procedimiento según el documento US 6.998.507 B1, no pueden controlarse suficientemente estados de operación no seguros de la reacción fuertemente exotérmica según la fórmula (I), ya que una refrigeración de los correactantes se prevé sólo antes y/o después de una pluralidad de zonas de reacción. Además, el calor de reacción se disipa en el medioambiente a falta de medidas para su absorción y, por tanto, se pierde, lo que es poco rentable. Además, la falta de control de la temperatura del procedimiento según el documento EP 1 566 372 A1 va acompañada de que las selectividades y rendimientos deseados de PACM sólo pueden mantenerse muy difícilmente cuando se producen perturbaciones en la operación.

10 El documento US 5.196.594 A da a conocer un tercer procedimiento para la preparación de PACM, según el cual, entre otros, PACM puede formarse a partir de metilendianilina con hidrógeno en al menos un reactor de lecho fijo a temperaturas de 100 °C a 190 °C bajo una presión de 50 a 350 bar (5 a 35 MPa).

15 El número máximo de zonas de reacción que pueden usarse en serie según la revelación según el documento US 5.196.594 A asciende a dos, no dándose a conocer entre las zonas de reacción refrigeración. Además, no se facilita ninguna revelación concreta sobre el modo de operación, de la cual se derivaría una diferenciación entre un modo de procedimiento preferiblemente isotérmico o adiabático.

Pero el procedimiento según el documento US 5.196.594 A presenta al menos las desventajas del procedimiento según las revelaciones de los documentos EP 1 566 372 A1 y US 6.998.507 B1, ya que aquí tampoco puede alcanzarse un control de temperatura suficiente, lo que conduce a su vez a al menos un potencial de riesgo o a rendimientos/selectividades insuficientes.

20 En el documento EP 1 251 951 (B1) se da a conocer un dispositivo y la posibilidad de realización de reacciones químicas en el dispositivo, estando caracterizado el dispositivo por una cascada de zonas de reacción y dispositivos intercambiadores de calor en contacto entre sí que están conectados entre sí por unión de materiales. El procedimiento que va a realizarse aquí también se caracteriza por el contacto de las distintas zonas de reacción con un dispositivo intercambiador de calor respectivo en forma de una cascada.

25 No tiene lugar una revelación referente a la capacidad de uso del dispositivo y del procedimiento para la síntesis de PACM a partir de metilendianilina líquida e hidrógeno gaseoso. En general no se da a conocer especialmente una aplicabilidad en sistemas de reacción multifásicos.

30 Por tanto, a partir de la revelación del documento EP 1 251 951 (B1) no queda claro como se realizará una reacción de este tipo mediante el dispositivo y el procedimiento allí explicado. Además, por razones de uniformidad debe partirse de que el procedimiento dado a conocer en el documento EP 1 251 951 (B1) se realiza en un dispositivo igual o similar al de la revelación en lo referente al dispositivo. De esto resulta que mediante el contacto de gran superficie según la revelación de las zonas de intercambio de calor con las zonas de reacción se transfiere una cantidad significativa de calor por conducción de calor entre las zonas de reacción y las zonas de intercambio de calor contiguas. Por tanto, la revelación referente al perfil de temperatura oscilante sólo puede entenderse por el hecho de que los picos de temperatura aquí establecidos caerían más fuertemente si este contacto no existiera. Otro indicio para esto es el aumento exponencial de los perfiles de temperatura dados a conocer entre los picos de temperatura individuales. Éstos indican que está presente un cierto sumidero de calor con capacidad perceptible, pero limitada, en cada zona de reacción que puede reducir el aumento de temperatura en las mismas. Nunca puede excluirse que tenga lugar una cierta evacuación de calor (por ejemplo, por radiación); no obstante, en el caso de una reducción de la posible evacuación de calor de la zona de reacción se indicaría un transcurso de la temperatura lineal o de pendiente decreciente, ya que no está prevista una dosificación posterior de productos de partida y, por tanto, después de la reacción exotérmica, la reacción siempre sería más lenta y, por tanto, se reduciría la exotermicidad generada. Por tanto, el documento EP 1 251 951 (B1) da a conocer procedimientos de varias etapas en cascadas de zonas de reacción, a partir de las cuales se evacúa calor en cantidad indefinida por conducción de calor. En consecuencia, a tal efecto, el procedimiento dado a conocer es desventajoso, ya que no es posible el control de temperatura preciso de los gases de proceso de la reacción.

Por tanto, a partir del estado de la técnica sería ventajoso proporcionar un procedimiento que pudiera realizarse en dispositivos de reacción sencillos y que hiciera posible un control de temperatura sencillo y preciso, de manera que permitiera altas conversiones con purezas lo más alta posibles del producto PACM.

50 Para la preparación de PACM a partir de metilendianilina mediante hidrogenación catalítica todavía no se han dado a conocer hasta la fecha, como se acaba de exponer, ningún procedimiento adecuado que sea capaz de resolver en su totalidad los objetivos previamente mencionados.

Por tanto, existe el objetivo de proporcionar un procedimiento para la hidrogenación catalítica de metilendianilina en PACM que pueda realizarse bajo control de temperatura preciso en dispositivos de reacción sencillos y que

mediante el mismo se permitan altas conversiones con altas purzas del producto, pudiendo usarse el calor de reacción o bien en beneficio de la reacción o bien de otra forma.

5 Se encontró sorprendentemente que un procedimiento para la preparación de bis(para-aminociclohexil)metano (PACM) a partir de metilendianilina, que se encuentra en una fase líquida, e hidrógeno, que se encuentra en un gas de proceso, en presencia de catalizadores heterogéneos, caracterizado porque se realiza bajo condiciones adiabáticas en 5 a 50 zonas de reacción conectadas en serie, en las que están presentes los catalizadores heterogéneos, es capaz de resolver este objetivo.

10 En relación con la presente invención, la metilendianilina designa un líquido como constituyente de una fase líquida que se introduce en el procedimiento según la invención y que comprende esencialmente metilendianilina. Normalmente, la proporción de metilendianilina en la fase líquida introducida al procedimiento se encuentra entre el 90 y el 100 % en peso, preferiblemente entre el 95 y el 100 % en peso.

15 En relación con la presente invención, hidrógeno designa un gas de proceso que se introduce en el procedimiento según la invención y que comprende esencialmente hidrógeno. Normalmente, la proporción de hidrógeno en los gases de proceso introducidos al procedimiento se encuentra entre el 90 y el 100 % en peso, preferiblemente entre el 95 y el 100 % en peso.

20 Además del componente esencial de la fase líquida metilendianilina, ésta también puede comprender otros componentes secundarios. Ejemplos no concluyentes de otros componentes secundarios que pueden estar contenidos en la fase líquida son, por ejemplo, bis(para-aminociclohexil)-metano, 4-(4'-aminobencil)ciclohexilamina, trans,trans-bis(para-aminociclohexil)metano, así como constituyentes disueltos de gas de proceso.

Además del componente esencial del gas de proceso hidrógeno, éste también puede comprender otros componentes secundarios. Ejemplos no concluyentes de componentes secundarios que pueden estar contenidos en el gas de proceso son, por ejemplo, argón, nitrógeno y/o dióxido de carbono.

25 En general, en relación con la presente invención, un gas de proceso se entiende como una mezcla de gases que comprende esencialmente hidrógeno y componentes secundarios, mientras que una fase líquida se entiende como líquido y/o mezcla de líquidos y/o como una disolución que comprende metilendianilina y otros componentes secundarios.

Por tanto, esencialmente significa según la presente definición que una proporción del componente esencialmente contenido en la fase líquida y/o en el gas de proceso está presente más del 90 % en peso.

30 Según la invención, la realización del procedimiento bajo condiciones adiabáticas significa que esencialmente ni se introduce calor activamente a ni se extrae calor de la zona de reacción desde el exterior. En general que conoce que un aislamiento completo contra el aporte o la evacuación de calor sólo es posible mediante evacuación completa con exclusión de la posibilidad de transferencia de calor por radiación. Por tanto, en relación con la presente invención, adiabático designa que no se toman medidas para el aporte o evacuación de calor.

35 Pero en una forma de realización alternativa del procedimiento según la invención puede evitarse una transferencia de calor, por ejemplo, mediante aislamiento mediante medios de aislamiento generalmente conocidos como, por ejemplo, aislantes de poliestireno, o también mediante distancias suficientemente grandes a sumideros de calor o fuentes de calor, siendo el aislante el aire.

40 Una ventaja del modo de conducción adiabático según la invención de las 5 a 50 zonas de reacción conectadas en serie en comparación con un modo de conducción no adiabático consiste en que en las zonas de reacción no deben proporcionarse agentes para la evacuación de calor, lo que trae consigo una simplificación considerable de la construcción. De esta manera resultan especialmente simplificaciones en la fabricación del reactor, así como en la capacidad de escalamiento del procedimiento y un aumento de las conversiones de reacción. Además, el calor que se genera en el transcurso de la progresión de la reacción exotérmica se usa de forma controlada en la zona de reacción individual para aumentar la conversión.

Otra ventaja del procedimiento según la invención es la posibilidad del control de temperatura muy preciso mediante la estrecha graduación de zonas de reacción adiabáticas. Por tanto, en cada zona de reacción puede ajustarse y controlarse una temperatura ventajosa en la progresión de la reacción.

50 Los catalizadores usados en el procedimiento según la invención son normalmente catalizadores que están constituidos por un material que, además de su actividad catalítica para la reacción según la fórmula (I), se caracterizan por resistencia química suficiente bajo las condiciones de procedimiento, así como por una alta

superficie específica.

Los materiales de catalizador que se caracterizan por una resistencia química tal bajo las condiciones del procedimiento son, por ejemplo catalizadores que comprenden rutenio y/o renio y/o rodio. La mayoría de las veces, estos materiales están aplicados sobre soportes que comprenden óxidos de aluminio y/o titanio y/o silicio.

5 En relación con la presente invención, superficie específica designa la superficie del material de catalizador que puede ser alcanzada por el gas de proceso, referida a la masa usada de material de catalizador.

Una alta superficie específica es una superficie específica de al menos 10 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente de al menos 20 m<sup>2</sup>/g.

10 Los catalizadores según la invención se encuentran respectivamente en las zonas de reacción y pueden estar presentes en todas las formas de aparición en sí conocidas, por ejemplo, lecho fijo y lecho en movimiento.

La forma de aparición como lecho fijo se prefiere para el procedimiento según la invención.

15 La disposición del lecho fijo comprende un lecho de catalizador propiamente dicho, es decir, catalizador suelto, soportado o sin soportar en forma discrecional, así como en forma de empaquetamientos adecuados. El término lecho de catalizador como aquí se usa también comprende zonas continuas de empaquetamientos adecuados sobre un material de soporte o soportes de catalizador estructurados. Éstos serían, por ejemplo, soportes de panel de abeja cerámicos que van a recubrirse con superficies geométricas comparativamente altas o capas corrugadas de tejido de alambre metálico sobre las que está inmovilizado, por ejemplo, gránulo de catalizador. En relación con la presente invención, como forma especial del empaquetamiento se considera la presencia de catalizador en forma monolítica.

20 Si se usa una disposición de lecho fijo del catalizador, entonces el catalizador está presente preferiblemente en lechos de partículas con tamaños de partícula medios de 1 a 10 mm, preferiblemente 1,5 a 8 mm, con especial preferencia de 2 a 6 mm.

25 Si se usa una disposición de lecho en movimiento del catalizador, entonces el catalizador está presente preferiblemente en lechos sueltos de partículas como ya se han descrito en relación con la disposición de lecho fijo.

30 Los lechos de aquellas partículas son ventajosos porque las partículas poseen una alta superficie específica del material de catalizador en comparación con la fase líquida, como también el gas de proceso y, por tanto, puede alcanzarse una alta tasa de conversión. También puede mantenerse baja la limitación del transporte de materia de la reacción mediante difusión. Al mismo tiempo, las partículas todavía no son tan pequeñas como para que se produzcan pérdidas de presión desproporcionadamente elevadas en la circulación del lecho fijo. Por tanto, las zonas de los tamaños de partícula especificados en la forma de realización preferida del procedimiento, que comprende una reacción en un lecho fijo, son un óptimo entre la conversión alcanzable de la reacción según la fórmula (I) y la pérdida de presión generada en la realización del procedimiento. La pérdida de presión está directamente acoplada a la energía necesaria en forma de potencia de bombas y/o compresores, de manera que resultaría una elevación desproporcionada de la misma en un modo de operación poco rentable del procedimiento.

35 En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, la conversión se realiza en 10 a 40, con especial preferencia 15 a 35 zonas de reacción conectadas en serie.

40 Otra forma de realización preferida del procedimiento se caracteriza porque el gas de proceso que sale de al menos una zona de reacción y la fase líquida se conducen a continuación por al menos una zona de intercambio de calor postconectada de esta zona de reacción.

En otra forma de realización especialmente preferida del procedimiento, después de cada zona de reacción se encuentra por lo menos una zona de intercambio de calor, preferiblemente exactamente una, por la que se conduce el gas de proceso que sale de la zona de reacción y la fase líquida.

45 A este respecto, las zonas de reacción pueden estar dispuestas o bien en un reactor o bien estar dispuestas repartidas en varios reactores. La disposición de las zonas de reacción en un reactor conduce a una reducción del número de aparatos usados.

Las zonas de reacción y las zonas de intercambio de calor individuales también pueden estar dispuestas juntas en un reactor o repartidas en combinaciones discrecionales de zonas de reacción respectivas con zonas de intercambio de calor en varios reactores.

Si las zonas de reacción y las zonas de intercambio de calor están presentes en un reactor, entonces en una forma de realización alternativa de la invención entre éstas se encuentra una zona de aislamiento térmico para poder obtener la operación adiabática de la zona de reacción.

5 Adicionalmente, zonas de reacción individuales de las conectadas en serie también pueden sustituirse o complementarse, independientemente entre sí, por una o varias zonas de reacción conectadas en paralelo. El uso de zonas de reacción conectadas en paralelo permite especialmente su intercambio o complementación en la operación global de funcionamiento en continuo del procedimiento.

10 También pueden combinarse especialmente entre sí zonas de reacción conectadas en paralelo y en serie. Pero con especial preferencia, el procedimiento según la invención presenta exclusivamente zonas de reacción conectadas en serie.

15 Los reactores preferiblemente usados en el procedimiento según la invención pueden estar constituidos por recipientes sencillos con una o varias zonas de reacción como se describe, por ejemplo, en Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (quinta edición, completamente revisada, vol. B4, página 95-104, página 210-216), pudiendo preverse adicionalmente respectivamente zonas de aislamiento térmico entre las zonas de reacción y/o zonas de intercambio de calor individuales.

En una forma de realización alternativa del procedimiento, entre una zona de reacción y una zona de intercambio de calor también se encuentra al menos una zona de aislamiento térmico. Por cada zona de reacción se encuentra preferiblemente una zona de aislamiento térmico.

20 Los catalizadores o los lechos fijos de los mismos se instalan en una forma en sí conocida sobre o entre paredes permeables a gases y líquidos que comprenden la zona de reacción del reactor. Especialmente en lechos fijos delgados, dispositivos técnicos para la distribución uniforme de gases y/o líquidos pueden instalarse en la dirección de circulación antes de los lechos de catalizador. Éstos pueden ser placas perforadas, platos tipo campana, platos de válvula u otros accesorios interiores que mediante la generación de una pérdida de presión pequeña, pero uniforme, provocan una entrada homogénea del gas de proceso y/o de la fase líquida en el lecho fijo.

25 En una forma de realización preferida del procedimiento, la temperatura de entrada de la fase líquida que entra en la primera zona de reacción asciende a de 10 a 170 °C, preferiblemente de 50 a 150 °C, con especial preferencia de 90 a 140 °C.

30 Es esencial la temperatura de la fase líquida ya que ésta, medida en el gas de proceso, presenta una capacidad de calor de varios órdenes de magnitud mayor, de manera que ésta ajusta el gas de proceso dado el caso más caliente o más frío a aproximadamente la misma temperatura en poco tiempo en la zona de reacción. Pero con especial preferencia, el gas de proceso también tiene la temperatura previamente mencionada a la entrada en la zona de reacción respectiva.

35 En otra forma de realización preferida del procedimiento, la presión absoluta a la entrada de la primera zona de reacción asciende a más de 5 bar (0,5 MPa), preferiblemente a entre 10 y 200 bar (1 y 20 MPa), con especial preferencia a entre 20 y 160 bar (2 y 16 MPa).

En todavía otra forma de realización preferida del procedimiento, el tiempo de permanencia del gas de proceso y la fase líquida en todas las zonas de reacción asciende junto a entre 1 y 100 s, preferiblemente a entre 2 y 80 s, con especial preferencia a entre 5 y 50 s.

40 La fase líquida y el gas de proceso se introducen preferiblemente sólo antes de la primera zona de reacción. Esto tiene la ventaja de que toda la fase líquida puede usarse para la absorción y evacuación del calor de reacción en todas las zonas de reacción. Además, mediante un modo de procedimiento tal puede aumentarse el rendimiento espacio-tiempo, o reducirse la masa de catalizador necesaria. Pero también es posible dosificar, según se necesite, fase líquida que comprende metilendianilina, preferiblemente metilendianilina líquida pura, antes de una o varias de las zonas de reacción que siguen después de la primera zona de reacción. Mediante la introducción de fase líquida entre las zonas de reacción puede controlarse adicionalmente la temperatura de la conversión.

45 En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, la fase líquida y el gas de proceso se refrigeran después de al menos una de las zonas de reacción usadas, con especial preferencia después de cada zona de reacción.

50 Para esto, la fase líquida y el gas de proceso se conducen después de la salida de una zona de reacción por una o varias de las zonas de intercambio de calor anteriormente mencionadas que se encuentran detrás de las zonas de

reacción respectivas. Éstas pueden estar configuradas como zonas de intercambio de calor en forma de intercambiadores de calor conocidos para el experto como, por ejemplo, intercambiadores de calor de haces de tubos, de placas, de ranura anular, en espiral, de tubos con aletas y/o microestructurados. Los intercambiadores de calor son preferiblemente intercambiadores de calor microestructurados.

5 En relación con la presente invención, microestructurado designa que el intercambiador de calor para el fin de la transferencia de calor comprende canales que conducen fluido que se caracterizan porque presentan un diámetro hidráulico entre 50  $\mu\text{m}$  y 5 mm. El diámetro hidráulico se calcula a partir de cuatro veces la sección transversal atravesada del canal que conduce fluido dividido entre el perímetro del canal.

10 En una forma de realización especial del procedimiento, en la refrigeración de la fase líquida y del gas de proceso en las zonas de intercambio de calor se genera vapor por parte del intercambiador de calor.

Dentro de esta forma de realización especial se prefiere realizar una evaporación, preferiblemente evaporación parcial, en los intercambiadores de calor que contienen las zonas de intercambio de calor, en el lado del medio de refrigeración.

15 En relación con la presente invención, evaporación parcial designa una evaporación en la que una mezcla de gas/líquido de una sustancia se usa como medio de refrigeración y en la que una mezcla de gas/líquido de una sustancia todavía está presente en el intercambiador de calor después de la transferencia de calor.

La ejecución de una evaporación es especialmente ventajosa, porque mediante ésta los coeficientes de transferencia de calor alcanzables de/a gases de proceso y la fase líquida a/de medios de refrigeración/calefacción se vuelven especialmente altos y, por tanto, puede alcanzarse una refrigeración eficiente.

20 La ejecución de una evaporación parcial es especialmente ventajosa, porque la absorción / liberación de calor por el medio de refrigeración ya no produce, mediante ésta, un cambio de temperatura del medio de refrigeración, sino que sólo se desplaza el equilibrio gas/líquido. Esto tiene como consecuencia que la fase líquida y el gas de proceso se refrigeran contra una temperatura constante mediante la zona de intercambio de calor total. Esto evita a su vez con seguridad la aparición de perfiles de temperatura radiales en la circulación de la fase líquida y/o gases de proceso, por lo que mejora el control en las zonas de reacción mediante las temperaturas de reacción y se evita especialmente la formación de sobrecalentamientos locales mediante perfiles de temperatura radiales.

25 En una forma de realización alternativa, en lugar de una evaporación/evaporación parcial también puede preverse una zona mixta antes de la entrada de una zona de reacción para unificar el perfil de temperatura radial que dado el caso se forma en la refrigeración en la circulación de la fase líquida y/o gases de proceso mediante mezcla transversal a la dirección de circulación principal.

30 En una forma de realización preferida del procedimiento, las zonas de reacción sucesivamente conectadas operan a temperatura promedio creciente o decreciente de zona de reacción a zona de reacción. Esto significa que dentro de una sucesión de zonas de reacción, la temperatura de zona de reacción a zona de reacción puede tanto aumentarse como también disminuirse. Esto puede ajustarse, por ejemplo, mediante el control de las zonas de intercambio de calor conectadas entre la zona de reacción. Otras posibilidades de ajuste de la temperatura promedio se describen a continuación.

El espesor de las zonas de reacción atravesadas puede elegirse igual o distinto y resulta de legalidades generalmente conocidas para el experto a partir del tiempo de permanencia anteriormente descrito y las cantidades de fase líquida y gas de proceso introducidas respectivamente en el procedimiento.

40 Las corrientes másicas de fase líquida introducidas según la invención con el procedimiento que comprenden el producto de procedimiento (PACM) a partir de las cuales también resultan las cantidades que van a usarse de metilendianilina se encuentran normalmente entre 0,01 y 30 t/h, preferiblemente entre 0,1 y 20 t/h, con especial preferencia entre 1 y 15 t/h.

45 La temperatura de salida máxima de la fase líquida y/o gases de proceso de las zonas de reacción se encuentra normalmente en un intervalo de 130 °C a 250 °C, preferiblemente de 140 °C a 230 °C, con especial preferencia de 150 °C a 210 °C. El control de la temperatura en las zonas de reacción se realiza preferiblemente mediante al menos una de las siguientes medidas: dimensionado de la zona de reacción adiabática, control de la evacuación de calor entre las zonas de reacción, adición de fase líquida entre las zonas de reacción, relación molar de los productos de partida / exceso de hidrógeno usado, adición de gases inertes, especialmente nitrógeno, dióxido de carbono, antes y/o entre las zonas de reacción.

50 La composición de los catalizadores en las zonas de reacción según la invención puede ser igual o distinta. En una

5 forma de realización preferida, en cada zona de reacción se usan los mismos catalizadores. Pero también pueden usarse ventajosamente distintos catalizadores en las zonas de reacción individuales. Así, especialmente en la primera zona de reacción cuando la concentración de los productos de partida de reacción todavía es alta, puede usarse un catalizador menos activo y en las siguientes zonas de reacción aumentarse la actividad del catalizador de zona de reacción a zona de reacción. El control de la actividad del catalizador también puede realizarse mediante dilución con materiales inertes o material de soporte. También es ventajoso el uso de un catalizador, especialmente en la primera y/o segunda zona de reacción, que sea especialmente estable a una desactivación a las temperaturas del procedimiento en estas zonas de reacción.

10 Con el procedimiento según la invención pueden prepararse, por 1 kg de catalizador, 0,1 kg/h a 50 kg/h, preferiblemente 1 kg/h a 20 kg/h, con especial preferencia 2 kg/h a 10 kg/h de PACM.

15 Por tanto, el procedimiento según la invención destaca por altos rendimientos espacio-tiempo, unidos a una reducción de los tamaños de los aparatos, así como a una simplificación de los aparatos o reactores. Este rendimiento espacio-tiempo sorprendentemente alto se hace posible mediante la interacción de las formas de realización según la invención y preferidas del nuevo procedimiento. Especialmente la interacción de zonas de reacción adiabáticas graduadas con zonas de intercambio de calor que se encuentran entremedias y los tiempos de permanencia definidos hace posible un control preciso del procedimiento y los altos rendimientos espacio-tiempo resultantes de los mismos, así como una disminución del riesgo de estados de operación con riesgo de explosión y una simplificación del procedimiento, ya que no se necesitan separación y recirculación de catalizador.



**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Procedimiento para la preparación de bis(para-aminociclohexil)metano (PACM) a partir de metilendianilina, que se encuentra en una fase líquida, e hidrógeno, que se encuentra en un gas de proceso, en presencia de catalizadores heterogéneos, caracterizado porque se realiza bajo condiciones adiabáticas en 5 a 50 zonas de reacción conectadas en serie, en las que están presentes los catalizadores heterogéneos.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la conversión se produce en 10 a 40, preferiblemente 15 a 35 zonas de reacción conectadas en serie.
- 10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado porque la temperatura de entrada de la fase líquida que entra en la primera zona de reacción asciende a de 10 a 170 °C, preferiblemente a de 50 a 150 °C, con especial preferencia a de 90 a 140 °C.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, caracterizado porque la presión absoluta a la entrada de la primera zona de reacción asciende a más de 5 bar (0,5 MPa), preferiblemente a entre 10 y 200 bar (1 y 20 MPa), con especial preferencia a entre 20 y 160 bar (2 y 16 MPa).
- 15 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el tiempo de permanencia del gas de proceso y de la fase líquida en todas las zonas de reacción asciende en conjunto a entre 1 y 100 s, preferiblemente a entre 2 y 80 s, con especial preferencia a entre 5 y 50 s.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los catalizadores están presentes en disposición de lecho fijo.
- 20 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los catalizadores están presentes en lechos de partículas con tamaños de partícula medios de 1 a 10 mm, preferiblemente de 1,5 a 8 mm, con especial preferencia de 2 a 6 mm.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado después de al menos una zona de reacción se encuentra por lo menos una zona de intercambio de calor, por la que se conducen el gas de proceso y la fase líquida.
- 25 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque después de cada zona de reacción se encuentra por lo menos una zona de intercambio de calor, preferiblemente una, por la que se conduce el gas de proceso y la fase líquida.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque entre una zona de reacción y una zona de intercambio de calor se encuentra al menos una zona de aislamiento térmico.
- 30 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque por cada zona de reacción se encuentra una zona de aislamiento térmico.
- 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las zonas de intercambio de calor están diseñadas como intercambiadores de calor microestructurados, en los que los canales que conducen fluido presentan un diámetro hidráulico entre 50 µm y 5 mm.
- 35 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque en la refrigeración de la fase líquida y del gas de proceso en las zonas de intercambio de calor se genera vapor por parte del intercambiador de calor en el lado del medio de refrigeración.
- 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 ó 13, caracterizado porque en los intercambiadores de calor se realiza una evaporación parcial en el lado del medio de refrigeración.
- 40 15.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la temperatura de salida máxima de la fase líquida y/o de los gases de proceso de las zonas de reacción se encuentra en un intervalo de 130 °C a 250 °C, preferiblemente de 140 °C a 230 °C, con especial preferencia de 150 °C a 210 °C.