

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 449 143**

51 Int. Cl.:

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 25/00 (2006.01)

B01J 25/02 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

C07C 209/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2008 E 08708416 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2013 EP 2114859**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de trimetilhexametildiamina**

30 Prioridad:

07.03.2007 DE 102007011484

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

18.03.2014

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**LETTMANN, CHRISTIAN;
GRUND, GERDA;
LIPPE, JUERGEN y
KNOOP, CORD**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 449 143 T3

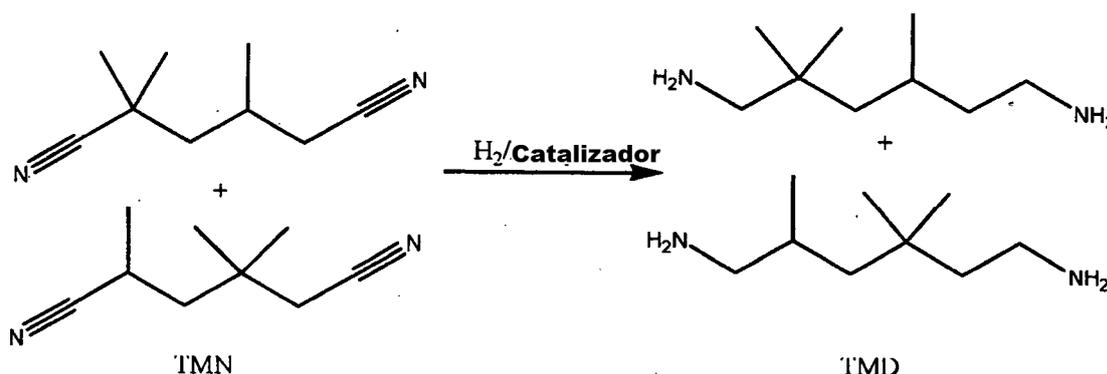
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 trimetilhexametilendiamina

5 El invento se refiere a un procedimiento mejorado para a la preparación de la trimetilhexametilendiamina, denominada seguidamente de modo abreviado TMD, por hidrogenación del trimetilhexametilendinitrilo, denominado seguidamente de modo abreviado TMN, en presencia de un catalizador de hidrogenación conformado según Raney.

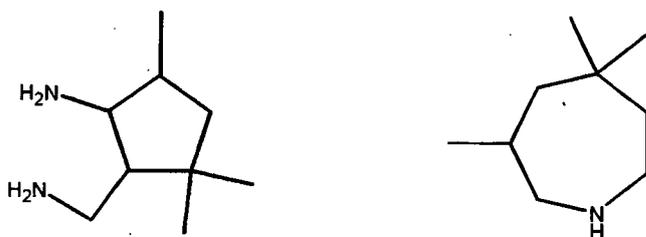
La TMD encuentra utilización como agente endurecedor de resinas epoxídicas, como un componente amínico en poliamidas, así como en calidad de un componente de partida para obtener el trimetilhexametilendiisocianato, que por su parte es de nuevo un componente de partida para sistemas de poliuretanos. La TMD se prepara a escala industrial de manera preferida por hidrogenación del TMN:



10

Condicionado por el proceso de preparación del TMN, en la hidrogenación se emplea una mezcla de los 2,4,4- y 2,2,4-trimetilhexametilendinitrilos (aproximadamente 60:40). Por hidrogenación se obtiene una correspondiente mezcla de isómeros a base de las 2,4,4- y 2,2,4-trimetilhexametilendiaminas.

Unas esenciales reacciones secundarias son la formación de trimetilciclopentildiamina y de trimetilazacicloheptano

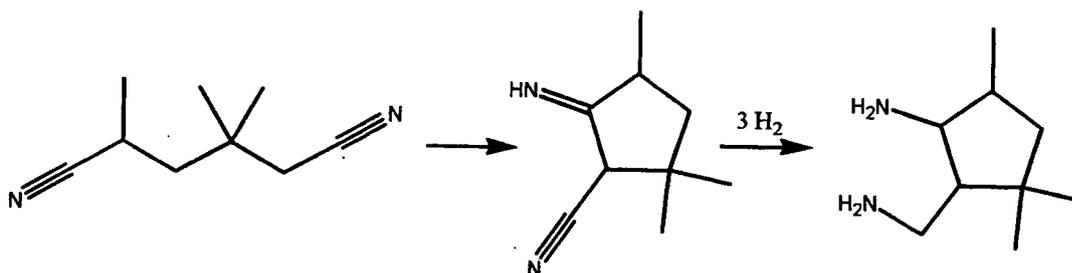


15

trimetilciclopentildiamina

trimetilazacicloheptano

20 En comparación con la conversión química afín del adiponitrilo en la hexametilendiamina, la hidrogenación del TMN para dar la TMD es manifiestamente más exigente, puesto que por medio de los sustituyentes metilo se favorece la formación de anillos, que conduce a los productos secundarios descritos. Esto ha de ser atribuido, por una parte, a una hidrogenación dificultada de los grupos nitrilo mediante el impedimento estérico de los sustituyentes metilo, con lo que se aumenta la velocidad relativa de la formación de productos secundarios. Por otra parte, los sustituyentes metilo estabilizan a los compuestos intermedios polares, que aparecen según el mecanismo de la ciclización de Thorpe-Ziegler en el caso de la formación de anillos a partir de dinitrilos:



Así, en el documento de patente alemana DE 15 18 345 se menciona el hecho de que, mediando una utilización de un catalizador de níquel Raney, en el caso de la hidrogenación de adiponitrilo se obtiene el producto diana hexametilendiamina en unos rendimientos mayores que 90 %, al contrario de lo cual, en condiciones idénticas de reacción, en el caso de la conversión química del TMN resulta solamente un rendimiento de la TMD de aproximadamente 15 %. Unos catalizadores metálicos activados son conocidos en la tecnología química como catalizadores de Raney. Ellos se emplean predominantemente como catalizadores en forma de polvos en el caso de un gran número de reacciones de hidrogenación. Los catalizadores de Raney se producen a partir de una aleación del metal activo catalíticamente y de un componente de la aleación que es soluble en álcalis. Como componente activo catalíticamente pasan a emplearse principalmente níquel, cobalto, cobre y hierro. Como componente de aleación extraíble por lixiviación encuentra utilización predominantemente aluminio, pero también son apropiados zinc y silicio. La denominada aleación de Raney es de manera usual molida finamente, y a continuación el componente extraíble por lixiviación es eliminado total o parcialmente por lixiviación con unos álcalis, tales como p.ej. una lejía de sosa (= una solución de hidróxido de sodio). Los catalizadores en forma de polvos tienen la desventaja de que ellos se pueden emplear solamente en procedimientos discontinuos (en inglés batch). Se han descrito por lo tanto diferentes procedimientos, que hacen posible la producción de catalizadores metálicos de lecho sólido activados. Tales catalizadores de lecho sólido según Raney son especialmente apropiados para la preparación a gran escala técnica de la TMD, puesto que ellos hacen posible una realización continua del proceso.

En los documentos DE 43 45 265 y DE 43 35 360 se describen unos catalizadores de Raney conformados, constituidos sobre la base de Ni, Co, Cu y Fe, que son apropiados para la hidrogenación de compuestos orgánicos. La desventaja de los catalizadores se encuentra en el hecho de que a estos catalizadores se les tiene que añadir un polvo metálico como agente aglutinante, y el polvo metálico añadido es poco activo catalíticamente en comparación con el metal de Raney.

En el documento EP 880 996 se describe la producción de catalizadores de Raney conformados, que se producen sin la adición de agentes aglutinantes metálicos y se pueden emplear para la hidrogenación de nitrilos. Para la producción de estos catalizadores, una aleación de aluminio y de otro metal presente en forma de polvo se mezcla con un polímero de alto peso molecular así como eventualmente con unos promotores, y a continuación se conforma, p.ej. por extrusión, para dar cuerpos moldeados. Los cuerpos moldeados se calcinan a continuación a unas temperaturas hasta de 850 °C. El tratamiento térmico conduce a la descomposición controlada del polímero y a la formación de un catalizador de lecho sólido que tiene una suficiente estabilidad mecánica. A continuación, se efectúa la activación mediante una extracción por lixiviación del aluminio mediante una lejía de sosa. Es desventajoso en este procedimiento el hecho de que una gran parte de la aleación de aluminio y otro metal, que se ha empleado, permanece sin aprovechar puesto que la extracción por lixiviación del aluminio y por consiguiente la activación del catalizador, se efectúan solamente en la cáscara (envoltura) externa del cuerpo moldeado. El núcleo del catalizador se compone por lo demás a base de la aleación de aluminio y de otro metal que se ha empleado, y es inactivo catalíticamente, de manera tal que una parte considerable de las aleaciones relativamente caras permanece sin aprovechar y solamente sirve como un soporte para la capa activada de metal de Raney.

Se consigue un aprovechamiento optimizado de la aleación de un metal de Raney que se emplea, cuando pasan a emplearse unos catalizadores del lecho sólido de Raney, que se presentan en forma de cuerpos huecos, tal como ellos se pueden obtener según la enseñanza del documento de patente europea EP 1 068 900. Para la producción de los catalizadores, una mezcla de la aleación deseada, de un agente aglutinante orgánico y facultativamente de un agente aglutinante inorgánico se atomiza uniformemente a través de un lecho fluido constituido a base de bolas de poliestireno, en donde ella reviste a las bolas. Las bolas revestidas son calcinadas entonces a unas temperaturas comprendidas entre 450 y 1.000 °C, con el fin de separar por combustión el poliestireno y sinterizar conjuntamente el metal, con el fin de hacer más estable a la forma hueca. Después de la calcinación, el catalizador es activado mediante una lejía de sosa. Los catalizadores son apropiados para la hidrogenación, la deshidrogenación, la hidratación y la isomerización de compuestos orgánicos. La ventaja especial de este tipo de catalizadores se encuentra en el hecho de que una gran parte de la aleación empleada es activa catalíticamente después de la activación, y por consiguiente la actividad del catalizador, referida a la masa empleada de la aleación, es especialmente alta. La existencia de inventario de una aleación relativamente cara en el reactor se puede con ello reducir al mínimo.

Es desventajoso en los catalizadores descritos en el documento EP 1 068 900 el proceso de producción comparativamente costoso. Una fase especialmente crítica del proceso de producción es el período de tiempo que transcurre entre la eliminación por combustión de las bolas de Styropor y la formación de una cáscara estable. Además de ello, los catalizadores, a causa de su estructura de cuerpos huecos, poseen una menor resistencia a la rotura que los catalizadores que tienen un núcleo macizo. Además, los catalizadores poseen una densidad aparente relativamente pequeña de solamente 0,3 a 1,3 g/ml, lo cual restringe su uso en reactores de lecho sólido, que son
 5 atravesados desde abajo hacia arriba por la corriente de un líquido, puesto que las partículas del catalizador pueden ser puestas en movimiento con facilidad por el medio circulante, con lo cual se refuerza la desactivación causada mediante una abrasión mecánica.

10 El documento de solicitud de patente internacional WO 2005/039766A describe la utilización de una irradiación con rayos IR (infrarrojos), rayos IR en la región próxima, visible y rayos UV (ultravioletas) para la producción de unos catalizadores en forma de cuerpos huecos activados.

15 Una misión del presente invento es la de desarrollar un procedimiento para la preparación de la TMD a partir del TMN, en el que se empleen unos catalizadores de hidrogenación según Raney, que contengan la menor cantidad que sea posible de una aleación metálica, y a pesar de todo se consigan unos rendimientos de TMD iguales o mejores que con los procedimientos hasta ahora conocidos, en los que se emplean unos catalizadores de hidrogenación según Raney.

20 De modo sorprendente, se encontró por fin que el problema planteado por la misión establecida se puede resolver mediante una utilización de los catalizadores descritos en el documento de patente PCT/EP/2005/009656. Esta observación es sorprendente, por cuanto que no se puede partir forzosamente del hecho de que, en el caso de un empleo de los catalizadores descritos en ese documento PCT/EP/2005/009656, en el caso especial de la hidrogenación del TMN para formar la TMD, más exigente estéricamente en comparación con la del adiponitrilo, se pueden conseguir los necesarios rendimientos de la TMD.

25 En ese documento PCT/EP/2005/009656 se describen unos catalizadores de lecho sólido de Raney, que se pueden obtener por medio de una aplicación, en particular una aplicación por atomización de una aleación de Raney, sobre un soporte, tal como p.ej. dióxido de silicio u óxido de aluminio. Mediante la aplicación, en particular la aplicación por atomización de la aleación, sobre el soporte, se obtienen unos cuerpos moldeados, en los cuales solamente la cáscara externa se compone de la aleación, mientras que el núcleo interno de los cuerpos moldeados se compone del material de soporte utilizado. Por medio de la utilización del material de soporte, se reduce al mínimo el empleo
 30 específico de una aleación relativamente cara. La activación de los cuerpos moldeados se efectúa de un modo conocido mediante un tratamiento con un ácido o una lejía. Las ventajas de los catalizadores descritos en ese documento PCT/EP/2005/009656, en comparación con los cuerpos huecos del documento EP 1 068 900, son la producción menos costosa y con ello los costos de producción disminuidos, una estabilidad mecánica más alta y una mayor variabilidad de la densidad aparente (a granel).

35 Es objeto del invento un procedimiento para la producción de la trimetilhexametilendiamina por una hidrogenación aminante de unas mezclas que contienen el trimetilhexametilendinitrilo, en presencia de por lo menos amoníaco e hidrógeno, en cuyo caso se utiliza un catalizador de hidrogenación conformado del tipo de Raney, que se había producido de acuerdo con un procedimiento de producción que comprende las siguientes etapas:

- 40 1) producción de la fase precursora del catalizador por una aplicación de una aleación pulverulenta constituida sobre la base de cobalto/níquel/aluminio sobre un material de soporte, estando contenidos/as como soportes alúmina, sílice, una mezcla de sílice y alúmina, magnesia (= óxido de magnesio), óxido de zinc, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, unas mezclas de estos óxidos, unos materiales cerámicos, unos cuerpos moldeados a base de metales, unas bolas de vidrio, carbón activo, carburo de silicio, carbonato de calcio y sulfato de bario, y siendo aplicada la aleación pulverulenta mediante una aplicación por atomización
 45 sobre el material de soporte,
- 2) deseccación y calcinación de los cuerpos moldeados obtenidos en la etapa 1),
- 3) activación de los cuerpos moldeados obtenidos en la etapas 1) o 2) mediante un ácido y/o una lejía.

Los catalizadores que se han de utilizar conforme al invento son obtenibles de acuerdo con el procedimiento que se describe en ese documento PCT/EP/2005/009656.

50 La producción de la fase precursora del catalizador se efectúa por medio de una aplicación de uno o también varios polvo(s) de aleación sobre un material de soporte. En el caso de los soportes puede tratarse de los más diferentes materiales, p.ej. unos óxidos inorgánicos tales como p.ej. alúmina, sílice, unas mezclas de sílice y alúmina, magnesia, óxido de zinc, dióxido de titanio, dióxido de zirconio así como unas mezclas de estos óxidos. También son apropiados otros materiales inorgánicos, tales como unos materiales cerámicos, unos cuerpos moldeados a base de
 55 metales, unas bolas de vidrio, carbón activo, carburo de silicio, carbonato de calcio y sulfato de bario.

En una forma preferida de realización del invento, se emplean unas aleaciones constituidas sobre la base de cobalto y aluminio y/o de níquel y aluminio, de manera especialmente preferida sobre la base de una mezcla de cobalto, níquel y aluminio, y unos soportes constituidos sobre la base de alúmina, sílice y unas mezclas de alúmina y sílice. Es ventajoso que el soporte tenga un volumen de poros lo más pequeño que sea posible, así como una superficie relativamente inerte, con el fin de impedir una reacción secundaria que transcurre junto al material de soporte.

La aplicación de la aleación sobre el soporte se efectúa de manera preferida mediante una aplicación por atomización de una suspensión líquida, que contiene por lo menos el o los polvo(s) de aleación, así como opcionalmente de uno o varios de los siguientes componentes: unos agentes aglutinantes inorgánicos (p.ej. Ni, Co, Fe, Cu, otros polvos metálicos o unos polvos inorgánicos), unos agentes aglutinantes orgánicos (p.ej. un poli(alcohol vinílico)), agua, unos promotores y unos agentes formadores de poros. El tamaño de partículas de la aleación pulverulenta está situado en el intervalo comprendido entre 1 y 200 μm . La aplicación de la suspensión sobre el soporte puede efectuarse p.ej. en un tambor o en una cámara de atomización, pudiendo trabajarse a una temperatura elevada, de manera tal que un líquido incorporado, p.ej. agua, ya sea eliminado durante esta etapa de preparación previa.

Eventualmente, se necesita un tratamiento previo del soporte, con el fin de mejorar la adherencia de la aleación que se ha de aplicar. Son apropiados unos procedimientos, en cuyos casos la superficie del soporte es asperizada o respectivamente modificada, p.ej. mediante un tratamiento con ácidos, o mediante un procedimiento de ataque químico. Eventualmente, puede ser ventajoso cubrir previamente el soporte, para la modificación de sus propiedades superficiales, con un material, que actúa como una especie de agente aglutinante entre el material de soporte y la aleación. Como agentes aglutinantes se pueden emplear p.ej. unos óxidos inorgánicos tales como óxidos de aluminio, dióxido de titanio o unos polvos metálicos. Opcionalmente, las resultantes fases precursoras del catalizador se secan y calcinan ulteriormente en una etapa de procedimiento adicional, de manera preferida a unas temperaturas comprendidas entre 100 y 1.200 $^{\circ}\text{C}$, de manera especialmente preferida comprendidas entre 100 y 1.000 $^{\circ}\text{C}$.

Los catalizadores empleados conforme al invento se pueden componer también a base de varias capas. De manera preferida, las fases precursoras del catalizador son luego secadas entre las etapas de revestimiento individuales, de manera preferida a unas temperaturas comprendidas entre 60 y 150 $^{\circ}\text{C}$. La activación de la fase precursora del catalizador se efectúa mediante una extracción por lixiviación de los componentes solubles de la aleación, de manera preferida con una base mineral (= inorgánica) acuosa tal como p.ej. una lejía de sosa. A continuación, el catalizador activado es lavado con agua.

La relación másica del componente de aleación extraíble por lixiviación al componente de metal activo en la aleación está situado de manera preferida en el intervalo de 20 : 80 a 80 : 20. Los catalizadores que se han de emplear conforme al invento contienen, junto con el componente de aleación extraíble por lixiviación y el componente de metal activo, de manera preferida otros elementos dopantes o promotores, escogidos entre los Grupos IIa, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIII, Ib, IIb, IIIa, IVa y/o Va de los elementos de la Tabla Periódica, de manera preferida tomados de la serie de los Grupos de metales de transición IIIb hasta VIIIb así como VIII, incluyendo a los elementos de las tierras raras. También son apropiados como promotores unos elementos de los Grupos principales así como sus compuestos, en particular los de los Grupos principales 1 $^{\circ}$ y 2 $^{\circ}$. El dopaje de catalizadores del tipo de Raney ha sido descrito p.ej. en los documentos de patente de los EE.UU. US 4.153.578, y de patente alemana DE 21 01 856, DE 21 00 373 o DE 20 53 799. Unos promotores especialmente preferidos son magnesio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, vanadio, tántalo, titanio, cerio, wolframio, renio, platino, paladio, rutenio, níquel, cobre, plata, oro y/o molibdeno. Son muy especialmente preferidos magnesio, cromo y/o níquel. Los promotores pueden ser añadidos como un componente de aleación y/o en un momento arbitrario durante la preparación previa, p.ej. tan solo después de la etapa de activación. Los promotores pueden ser añadidos tanto en la forma elemental como también en la forma de sus compuestos. La proporción de promotores en el catalizador es hasta de 20 %, referida al peso total del catalizador.

La densidad aparente de los catalizadores se puede ajustar en un amplio intervalo comprendido entre 0,8 y 3 g/ml y es dependiente en particular de la densidad aparente del material de soporte así como de su proporción másica en el catalizador, es decir de la relación de la masa del soporte a la masa total del catalizador.

El procedimiento conforme al invento para la preparación de la TMD se puede llevar a cabo de una manera discontinua o continua. De manera preferida, la hidrogenación se lleva a cabo continuamente en unos reactores de lecho sólido, que se pueden hacer funcionar en un modo de funcionamiento de corrimiento o de sumidero. Unos apropiados tipos de reactores son p.ej. unos hornos de cuba, unos reactores de estantes o unos reactores de haces de tubos. También es posible conectar unos tras de otros de otros varios reactores de lecho sólido para la hidrogenación, haciéndose funcionar cada uno de los reactores facultativamente en el modo de funcionamiento de lecho en corrimiento y de sumidero. La hidrogenación se efectúa usualmente a unas temperaturas comprendidas entre 20 y 150 $^{\circ}\text{C}$, de manera preferida entre 40 y 130 $^{\circ}\text{C}$, y a unas presiones de 0,3 a 50 MPa, de manera preferida de 5 a 30 MPa. Para la regulación de la evolución de la temperatura en el reactor y en particular para la limitación de la temperatura máxima, son apropiados diferentes métodos conocidos para un experto en la especialidad. Así, p.ej.

se puede trabajar completamente sin ninguna refrigeración adicional del reactor, absorbiendo el medio de reacción totalmente la energía que se libera y conduciéndola de esta manera por convección hacia fuera del reactor. Se adecuan además, por ejemplo, unos hornos de estantes con refrigeración intermedia, la utilización de unos circuitos de hidrógeno con una refrigeración del gas, la devolución de una parte del producto refrigerado (en un reactor de circuito cerrado) y la utilización de unos circuitos cerrados externos de agentes de refrigeración, en particular en el caso de unos reactores de haces de tubos.

El hidrógeno necesario para la hidrogenación puede ser aportado al reactor o bien en un exceso, por ejemplo con hasta 10.000 equivalentes molares, o solamente en una cantidad tal que el hidrógeno consumido por reacción así como la parte del hidrógeno que abandona el reactor en estado incorporado por disolución en la corriente de productos, se conduzca posteriormente. En el caso de un modo de funcionamiento continuo, el hidrógeno puede ser aportado en iso- o contracorriente.

En una forma preferida de realización, la hidrogenación del TMN para dar la TMD, en presencia de los catalizadores que se han de emplear conforme al invento, se efectúa en el seno de amoníaco líquido como disolvente. Por cada mol del TMN se utilizan entre 1 y 500 moles, de manera preferida entre 5 y 200 moles, de manera especialmente preferida entre 5 y 100 moles de amoníaco.

Aun cuando la hidrogenación del TMN para dar la TMD se lleva a cabo en presencia de amoníaco, de manera preferida sin la adición de más cantidad de otro disolvente, se puede trabajar también en presencia de una cantidad adicional de disolvente. Son apropiados unos alcoholes monovalentes con 1 hasta 4 átomos de C, en particular metanol, así como unos éteres, en especial THF (tetrahidrofurano), MTBE (metil-terc.butil-éter) y dioxano. La ventaja esencial en el caso de la utilización de un disolvente adicional o de unas mezclas de disolventes, se encuentra en el hecho de que la hidrogenación se puede llevar a cabo a unas presiones más bajas que cuando se emplea amoníaco como el único disolvente.

El volumen necesario de los catalizadores que se han de emplear conforme al invento se ajusta según el valor de la LHSV (acrónimo de liquid hourly space velocity = velocidad espacial horaria de líquido), que es dependiente de la presión de funcionamiento, de la temperatura, de la concentración y de la actividad del catalizador, que se debe de respetar con el fin de garantizar una hidrogenación lo más completa que sea posible del TMN empleado. Usualmente, el valor de la LHSV, en el caso de la utilización de la mezcla, que se ha de emplear de manera preferida, a base de TMN, amoníaco e hidrógeno, está situado entre 0,5 y 4 m³ de una mezcla de TMN y amoníaco por m³ de catalizador y por hora, de manera preferida entre 1 y 3 m³/(m³ x h).

La mezcla de reacción que abandona el reactor de hidrogenación es tratada de un modo en sí conocido. Este tratamiento abarca usualmente una separación del amoníaco, de los disolventes o de las mezclas a base de disolventes y amoníaco, caso de que estén presentes unos disolventes, así como un aislamiento del TMD. El amoníaco separado y eventualmente otros disolventes separados se conducen de retorno por completo u opcionalmente después de haber retirado una corriente parcial en el proceso.

Aparte de los componentes precedentemente mencionados, la mezcla que se ha de aportar al reactor de hidrogenación puede contener adicionalmente unas fracciones que hierven a una temperatura más alta o más baja que la TMD, que se obtienen en el caso del tratamiento por destilación de la mezcla de reacción. Tales fracciones pueden contener, aparte de unos restos de TMD, también aquellos productos secundarios, a partir de los cuales se forma de nuevo la TMD en las condiciones de reacción. Es especialmente ventajoso el hecho de conducir de retorno unas fracciones que contienen el TMN o el amononitrilo que no se ha convertido completamente.

De manera preferida, sin embargo, ya no es imperativamente necesario que los catalizadores de hidrogenación que se han de emplear conforme al invento, antes de su empleo en la hidrogenación, sean acondicionados primeramente con amoníaco. Para esto, los catalizadores se ponen en contacto con amoníaco o con unas mezclas de amoníaco y uno o varios disolventes. De manera preferida, el acondicionamiento se efectúa después de una incorporación de los catalizadores en el reactor de hidrogenación, pero se efectúa sin embargo también antes de la incorporación de los catalizadores. Para el acondicionamiento se emplean entre 0,2 y 3, de manera preferida entre 0,5 y 2 m³ de amoníaco por m³ de catalizador y por hora. Usualmente se trabaja a unas temperaturas comprendidas entre 20 y 150 °C, de manera preferida entre 40 y 130 °C. De manera especialmente preferida se recorre una rampa de temperaturas, en la cual el catalizador, comenzando a una temperatura moderadamente elevada, comprendida de manera preferida entre 20 y 50 °C, es calentado lentamente hasta la temperatura de reacción, de manera preferida de 20 a 150 °C, que se desea para la hidrogenación. El acondicionamiento se lleva a cabo de manera preferida en presencia de hidrógeno, comprendiendo la presión parcial del hidrógeno utilizado en el reactor el intervalo de 0,1 a 30 MPa, de manera preferida de 5 a 25 MPa, de manera especialmente preferida de 10 a 20 MPa. El intervalo de tiempo del acondicionamiento es dependiente de la cantidad utilizada de amoníaco y está situado de manera preferida entre 1 y 48 h, de manera especialmente preferida entre 12 y 24 h.

Independientemente de que el procedimiento conforme al invento se lleve a cabo o no en una forma de realización preferida, en el caso de la conversión química de una mezcla de TMN, amoníaco, hidrógeno y eventualmente un

disolvente, se pueden añadir todavía una o varias bases de hidróxidos. La adición de las bases de hidróxidos puede aumentar el rendimiento de la TMD mediante una disminución de la formación de productos secundarios. Unas bases de hidróxidos apropiadas son, por ejemplo, unos hidróxidos de metales alcalinos o hidróxidos de metales alcalino-térreos. Unas bases de hidróxidos especialmente preferidas son unos hidróxidos de amonio cuaternarios de la fórmula general $(R^1R^2R^3R^4N)OH$, pudiendo desde R^1 hasta R^4 ser iguales o diferentes y representando unos radicales alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Unos ejemplos de ellos son los hidróxidos de tetrametil-, tetraetil-, tetra-n-propil- y tetra-n-butil-amonio. Unas apropiadas concentraciones son las de 0,01 a 100 mmol, de manera preferida de 0,05 a 20 mmol de un hidróxido de tetraalquil-amonio por cada mol del TMN.

También es posible, en el caso del procedimiento conforme al invento, utilizar uno o varios catalizadores concomitantes. Unos apropiados catalizadores concomitantes son ciertas sales de cobalto, níquel, lantano, cerio o itrio, de manera preferida ciertas sales de cobalto y níquel.

Ejemplos

Catalizador conforme al invento

Se prepara una solución de revestimiento, suspendiendo 776 g de una aleación de Co/Al/Cr/Ni en 700 g de un agua, que contiene nitrato de magnesio y un poli(alcohol vinílico). Esta suspensión se aplica luego por atomización sobre 1.350 ml de bolas de vidrio con un diámetro medio de 1,5 a 2 mm. Para esto, las bolas de vidrio se suspenden en primer lugar en una corriente de aire dirigida hacia arriba y se calientan previamente a aproximadamente 80 °C. A continuación se aplica por atomización la suspensión, ajustándose en el transcurso del proceso de aplicación por atomización una temperatura de aproximadamente 90 °C, con el fin de evaporar el agua incorporada.

Después del proceso de revestimiento de las bolas de vidrio con la solución antes mencionada, las bolas se secan ulteriormente en un aire que circula hacia arriba a una temperatura de aproximadamente 90 °C. En una segunda etapa, 1.350 ml de las bolas de vidrio revestidas y secadas se revisten con una solución adicional de una aleación.

Se prepara una solución de revestimiento, suspendiendo 675 g de una aleación de Co/Al/Cr/Ni en 607 g de un agua, que tiene un contenido de 2 % en peso de un poli(alcohol vinílico). Luego la suspensión se aplica por atomización, tal como más arriba se ha descrito, sobre las bolas de vidrio ya revestidas previamente.

Después de la segunda etapa de revestimiento, las bolas de vidrio revestidas se calientan a 900 °C en una corriente de nitrógeno y aire, con el fin de separar por combustión el poli(alcohol vinílico) y sinterizar conjuntamente las partículas de la aleación. Las bolas se activan luego con cromo, níquel y/o magnesio en una lejía de sosa al 20 % en peso durante 1,5 h a 90 °C.

Las bolas activadas tenían un diámetro de aproximadamente 3,5 mm y un espesor de la cáscara de revestimiento de 800 - 900 µm.

Catalizador de comparación

La producción de un catalizador de lecho sólido de cobalto de Raney, que se presenta en forma de una bola hueca, se efectuó de acuerdo con las enseñanzas de los documentos EP 1 068 900 y EP 1 216 985. Se prepara una solución de revestimiento, suspendiendo 800 g de una aleación de Co/Al/Cr/Ni en 1.000 ml de un agua, que contiene nitrato de magnesio y un poli(alcohol vinílico).

Esta suspensión se aplica luego por atomización sobre 2.000 ml de unas bolas de poliestireno con un diámetro medio de aproximadamente 2 mm, mientras que éstas se suspenden en una corriente de aire dirigida hacia arriba. Para esto, las bolas de Styropor se suspenden en primer lugar en una corriente de aire dirigida hacia arriba y se calientan previamente a aproximadamente 80 °C. A continuación, la suspensión se aplica por atomización, ajustándose en el transcurso del proceso de aplicación por atomización una temperatura de aproximadamente 90 °C, con el fin de evaporar el agua incorporada.

Después del proceso de revestimiento de las bolas de estireno con la solución antes mencionada, las bolas se secan en un aire que circula hacia arriba a unas temperaturas hasta de 90 °C

En una segunda etapa se revisten ulteriormente luego 1.000 ml de estas bolas de poliestireno revestidas y secadas con una solución de aleación. La solución para la segunda capa se compone de 800 g de una aleación de Co/Al/Cr/Ni, que está suspendida en 1.000 ml de una solución acuosa a base de nitrato de magnesio y un poli(alcohol vinílico).

La suspensión se aplica luego por atomización, en las mismas condiciones que se han descrito más arriba, sobre las bolas de Styropor ya revestidas previamente.

Después de la segunda etapa de revestimiento, las bolas revestidas de poliestireno se calientan en una corriente de nitrógeno y aire a 900 °C, con el fin de separar por combustión el poliestireno y sinterizar conjuntamente las

partículas de aleación. Las bolas huecas se activan luego en una lejía de sosa al 20 % en peso durante 1,5 h a 80 °C. Las bolas huecas activadas obtenidas poseen unos diámetros situados en la región en torno a 3 mm y un grosor de la camisa de envoltura de aproximadamente 700 µm.

Hidrogenación de TMN con un catalizador conforme al invento y con un catalizador comparativo

5 El equipo de ensayo se componía de tres reactores de lecho sólido calentables, que estaban conectados en serie, los cuales habían sido llenados en cada caso con aproximadamente 2 l del catalizador de hidrogenación que se
 10 había de ensayar. Para el acondicionamiento del catalizador se condujeron 3 kg de amoníaco a 100 °C a través de los lechos sólidos. Durante el acondicionamiento, se ajustó una presión parcial de hidrógeno de aproximadamente 100 bares. Después de doce horas, se terminó el acondicionamiento. A continuación directa con el
 15 acondicionamiento se aportaron 6 kg de una solución atemperada a 50 °C de IPN (isoforona-nitrilo) al 17 % en peso en amoníaco. El reactor de hidrogenación era recorrido por la corriente desde arriba hacia abajo (procedimiento de funcionamiento en corrimiento). A través de una válvula de regulación, mediante una aportación de hidrógeno, la presión se mantuvo constante en el reactor de hidrogenación en 250 bares. La temperatura en los reactores se ajustó por medio de un calentamiento externo de tal manera que resultó un perfil de temperaturas, que correspondía al progreso de la reacción en el caso de un modo de funcionamiento adiabático. La composición del producto final fue determinada mediante una cromatografía de gases (GC).

Una comparación de la composición de los productos, en los casos de una utilización del catalizador conforme al invento y del catalizador comparativo, está contenida en la Tabla 1. El grado de conversión del TMN fue en todos los ensayos de 100 %.

20 Tabla 1

Composición del producto final (% por GC)	En el caso de la utilización del catalizador conforme al invento	En el caso de la utilización del catalizador comparativo
Suma de TMD	96,3	95,7
Trimetilciclopentildiamida	0,5	1,1
Trimetilazacicloheptano	2,6	3
Material desconocido	0,6	0,2

Los ensayos muestran que el rendimiento de la TMD con el catalizador que se ha de utilizar conforme al invento está situado en un valor más alto que en el caso de la utilización del catalizador comparativo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de la trimetilhexametilendiamina mediante una hidrogenación aminante de unas mezclas que contienen el trimetilhexametilendinitrilo en presencia de por lo menos amoníaco e hidrógeno, en cuyo caso se utiliza un catalizador de hidrogenación conformado del tipo de Raney, que se había producido de acuerdo con un procedimiento de producción que comprende las siguientes etapas:
- 1) producción de la fase precursora de catalizador mediante una aplicación de una aleación pulverulenta constituida sobre la base de cobalto/níquel/aluminio sobre un material de soporte, estando contenidas/os como soportes alúmina, sílice, unas mezclas de sílice y alúmina, magnesia, óxido de zinc, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, unas mezclas de estos óxidos, unos materiales cerámicos, unos cuerpos moldeados a base de metales, unas bolas de vidrio, carbón activo, carburo de silicio, carbonato de calcio y sulfato de bario, y siendo aplicada la aleación pulverulenta mediante una aplicación por atomización sobre el material de soporte,
- 10 2) desecación y calcinación de los cuerpos moldeados obtenidos en la etapa 1),
- 3) activación de los cuerpos moldeados obtenidos en la etapa 1) o 2) mediante un ácido y/o una lejía.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la aleación pulverulenta contiene unos agentes aglutinantes inorgánicos y/u orgánicos y/o unos promotores, y/o unos ácidos y/o unas bases.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la aleación pulverulenta contiene unos metales dopantes.
4. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que como promotores y metales dopantes están contenidos unos compuestos de los siguientes Grupos del Sistema Periódico de los Elementos: IIa, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIII, Ib, IIb, IIIa, IVa y/o Va.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que están contenidos unos promotores escogidos entre magnesio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, vanadio, tántalo, titanio, cerio, wolframio, renio, platino, paladio, rutenio, níquel, cobre, plata, oro y/o molibdeno.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que están contenidos unos soportes constituidos sobre la base de aluminio, sílice y unas mezclas de alúmina y sílice.
7. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que como agentes aglutinantes inorgánicos están contenidos unos polvos metálicos y/o polvos orgánicos.
- 35 8. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que como agente aglutinante orgánico está contenido un poli(alcohol vinílico).
- 40 9. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el tamaño de partículas de la aleación pulverulenta está situado en el intervalo comprendido entre 1 y 200 μm .
- 45 10. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que, el catalizador activado en la etapa 3) es modificado adicionalmente.
11. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la aleación pulverulenta es aplicada mediante una aplicación por atomización a partir de una suspensión líquida.
- 50 12. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que, el catalizador es acondicionado con amoníaco antes de la hidrogenación.

13. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que

5 4) el catalizador activado en la etapa 3) es modificado adicionalmente mediante una aplicación de metales y/o de sales metálicas y/o de ácidos o respectivamente de bases, y/o por tratamiento en una atmósfera reductora u oxidante.

14. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que

10 se procede de un modo discontinuo o continuo en una o múltiples etapas.

15. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que

15 la hidrogenación se lleva a cabo de un modo continuo en unos reactores de lecho sólido que se hacen funcionar en un modo de funcionamiento de corrimiento o de sumidero.

16. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que

la hidrogenación se lleva a cabo a unas temperaturas comprendidas entre 20 y 150 °C, de manera preferida entre 40 y 130 °C y a unas presiones de 0,3 a 50 MPa, de manera preferida de 5 a 30 MPa.