

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 980**

51 Int. Cl.:

C07C 209/48 (2006.01)

C07C 209/52 (2006.01)

C07C 211/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.01.2008 E 08708200 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014 EP 2114858**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de la 3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexilamina**

30 Prioridad:

07.03.2007 DE 102007011483

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

16.12.2014

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH
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 2 524 980 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 la 3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexilamina

5 El invento se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de la 3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexilamina, que en lo sucesivo se denominará isoforonadiamina o abreviadamente IPD, mediante una hidrogenación aminante de la 3-ciano-3,5,5-trimetil-ciclohexanona, que en lo sucesivo se denominará isoforonanitrilo o abreviadamente IPN, en presencia de un catalizador de hidrogenación conformado según Raney.

De manera preferida, el invento comprende una primera etapa para la reacción por lo menos parcial del IPN con amoniaco para formar la isoforonanitriloimina y una segunda etapa para la hidrogenación aminante de la mezcla de reacción en presencia de un catalizador de lecho fijo según Raney.

10 La IPD encuentra utilización como agente endurecedor de resinas epoxídicas, como componente amínico en poliamidas, al igual que como componente de partida para preparar el isoforonadiisocianato, que a su vez es de nuevo un componente de partida para preparar sistemas de poliuretanos. La IPD se prepara a escala industrial de manera preferida a partir del IPN, que de un modo conocido se puede obtener mediante la reacción por adición de ácido cianhídrico con isoforona (véanse p.ej. los documentos de patentes alemanas DE 12 40 854B1 y DE 39 42 371).

20 Ciertos catalizadores metálicos activados son conocidos en la técnica química como catalizadores de Raney. Ellos se emplean predominantemente como catalizadores en polvo 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 aleación que es soluble en álcalis. Como componentes activos catalíticamente pasan a emplearse principalmente níquel, cobalto, cobre y hierro. Para la preparación de la IPD a partir del IPN se prefieren con frecuencia unos catalizadores de cobalto y rutenio, puesto que ellos tienen una alta selectividad en lo que se refiere a la formación de la deseada diamina primaria. Como componente de aleación extraíble por lixiviación encuentra utilización predominantemente el aluminio, pero también son apropiados el zinc y el silicio. La denominada aleación de Raney usualmente se muele finamente y a continuación el componente extraíble por lixiviación se elimina total o parcialmente mediante una extracción por lixiviación con unos álcalis, tales como p.ej. una lejía de sosa.

30 Los catalizadores en polvo tienen la desventaja de que ellos se pueden emplear solamente en procedimientos discontinuos (por tandas, en inglés batch). Por lo tanto, se han descrito diferentes procedimientos que hacen posible la producción de unos catalizadores metálicos de lecho fijo activados. Tales catalizadores de lecho fijo según Raney son especialmente apropiados para la preparación a gran escala técnica de la IPD, puesto que ellos hacen posible una realización continua del proceso.

35 En el documento de patente DE 19 540 191 se describe un procedimiento de dos etapas para la preparación de la isoforonadiamina. En este proceso, en la primera etapa de reacción el isoforonanitrilo se transforma en la correspondiente imina mediante una reacción con amoniaco en presencia de un catalizador de iminación. En la segunda etapa de reacción, la hidrogenación para dar la isoforonadiamina se efectúa en presencia de un catalizador de Raney conformado que está constituido sobre la base de cobalto, como se puede obtener según los documentos DE 43 45 265 y DE 43 35 360. La desventaja del procedimiento consiste en que al catalizador se le tiene que añadir cobalto metálico como agente aglutinante. El cobalto añadido es poco activo catalíticamente en comparación con el cobalto según Raney y conduce a unos altos costos de los catalizadores a causa del alto precio para el cobalto en comparación con unos catalizadores, que se contentan sin cobalto metálico como agente aglutinante.

45 En el documento de patente europea EP 880 996 se describe un procedimiento para la preparación de la IPD, en el que se utiliza un catalizador de Raney conformado, que se produce sin la adición de cobalto metálico como agente aglutinante. Para la producción de estos catalizadores, una aleación de cobalto y aluminio, que se presenta 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 unos 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 fijo 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 cobalto y aluminio que se emplea permanece sin usar, puesto que la extracción por lixiviación del aluminio y por consiguiente la activación del catalizador se efectúan solamente en la envoltura externa del cuerpo moldeado. El núcleo del catalizador se compone, por lo demás, a base de la aleación de cobalto y aluminio que se emplea y es catalíticamente inactivo, de modo tal que una parte considerable de las aleaciones de cobalto y aluminio, que son relativamente caras, permanece sin usar y sirve solamente como un soporte para la capa activada de metal Raney.

55 Un aprovechamiento optimizado de la aleación de un metal según Raney, que se emplea, se consigue cuando pasan a emplearse unos catalizadores de lecho fijo según Raney, que se presentan en forma de unos cuerpos

huecos, tal como ellos se pueden obtener según las enseñanzas del documento EP 1 068 900. Para la producción de los catalizadores, una mezcla de la deseada aleación, de un agente aglutinante orgánico y facultativamente de un agente aglutinante inorgánico se atomiza uniformemente a través de un lecho fluidizado que está constituido a base de bolas de poliestireno, en donde él revisite a las bolas. Las bolas revestidas se calcinan luego a unas temperaturas comprendidas entre 450 y 1.000 °C, con el fin de separar por combustión el poliestireno y sinterizar conjuntamente al metal, con el fin de hacer que la forma hueca sea más estable. Después de la calcinación, el catalizador se activa mediante una lejía de sosa. El uso de unos correspondientes catalizadores para la preparación de la IPD ha sido descrito en el documento EP 1 216 985. La ventaja especial de este tipo de catalizadores se encuentra en el hecho de que una gran parte de la aleación que se emplea es activa catalíticamente después de haber efectuado la activación, y por consiguiente es especialmente alta la actividad del catalizador referida a la masa de aleación que se emplea. El inventario de una aleación relativamente cara en el reactor puede ser reducido al mínimo de esta manera.

Es desventajoso en los catalizadores que se han descrito en el documento EP 1 216 985 el proceso de producción comparativamente costoso. Una fase especialmente crítica del proceso de producción es el período de tiempo que transcurre entre la separación por combustión de las bolas de Styropor y la formación de una envoltura estable. Además de esto, los catalizadores, a causa de su estructura de cuerpo hueco, poseen una más pequeña 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 unos reactores de lecho fijo que son recorridos desde abajo hacia arriba por la corriente de un líquido, puesto que las partículas del catalizador pueden ser fácilmente puestas en movimiento por el medio circulante, con lo que se aumenta la desactivación causada por una abrasión mecánica.

Es misión del presente invento desarrollar un procedimiento para la preparación de la isoforonadiamina a partir del isoforonanitrilo, en el que se empleen unos catalizadores de hidrogenación según Raney, que contengan la menor cantidad posible de una aleación metálica, y a pesar de ello se puedan conseguir los mismos o mejores rendimientos de IPD que con los procedimientos conocidos hasta ahora, en los que se emplean unos catalizadores de hidrogenación según Raney.

De modo sorprendente, se encontró por fin que el problema planteado por la misión establecida se puede resolver mediante una utilización de los catalizadores que se han descrito en el documento de patente PCT/EP/2005/009656. Esta observación es sorprendente tanto más cuanto que no se puede partir forzosamente del hecho de que, en el caso del empleo de los catalizadores que se han descrito en ese documento PCT/EP/2005/009656 en el caso especial de la hidrogenación aminante del IPN para formar la IPD, se pueden conseguir los necesarios rendimientos de IPD.

En ese documento PCT/EP/2005/009656 se describen unos catalizadores de lecho fijo según Raney, que se pueden obtener mediante una aplicación, en particular mediante una aplicación por atomización, de una aleación de Raney sobre un soporte, tal como p.ej. de 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 que solamente la envoltura externa se compone a base de la aleación, mientras que el núcleo interno del cuerpo moldeado se compone a base del material de soporte utilizado. Por medio de la utilización del material de soporte, se reduce al mínimo el empleo específico de una aleación que es relativamente cara. La activación de los cuerpos moldeados se efectúa de un modo conocido mediante el 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 los costos de producción que se han disminuido de esta manera, una estabilidad mecánica más alta y una mayor variabilidad de la densidad aparente (= a granel).

Es objeto del invento un procedimiento para la preparación de la isoforonadiamina por medio de una hidrogenación aminante de unas mezclas que contienen el isoforonanitrilo o la isoforonanitriloimina en presencia de por lo menos amoníaco e hidrógeno, en el que se utiliza un catalizador de hidrogenación según Raney conformado, que se había producido de acuerdo con un procedimiento de producción que comprende las siguientes etapas:

- 1) producción del precursor de catalizador por aplicación de una aleación pulverulenta sobre un material de soporte, estando compuesta la aleación por lo menos a base de un metal activo, y de un segundo componente de aleación extraíble por lixiviación, que se escoge entre aluminio, silicio o zinc,
 - 2) desecación y calcinación opcionales de los cuerpos moldeados que se han obtenido en la etapa 1),
 - 3) activación de los cuerpos moldeados que se han obtenido en la etapa 1) o 2) mediante un ácido y/o una lejía,
 - 4) opcionalmente, el catalizador que ha sido activado en la etapa 3) se modifica ulteriormente, p.ej. por aplicación de unos metales y/o de unas sales metálicas y/o de unos ácidos o respectivamente unas bases, y/o mediante un tratamiento en una atmósfera reductora u oxidante,
- con la condición de que el catalizador no ha de comprender ningún polvo metálico como agente aglutinante inorgánico.

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

5 La producción del precursor de catalizador se efectúa mediante aplicación de uno o varios polvo(s) de aleación (aleaciones) sobre un material de soporte. En el caso de los soportes se puede tratar de los más diferentes materiales, p.ej. de unos óxidos inorgánicos tales como p.ej. alúmina, sílice, una mezcla de sílice y alúmina, óxido de magnesio, 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 que están constituidos sobre la base de ciertos metales, bolas de vidrio, carbón activo, carburo de silicio, carbonato de calcio y sulfato de bario.

10 En una forma preferida de realización del invento, se emplean unas aleaciones que están constituidas sobre la base de una mezcla de cobalto y aluminio y/o de una mezcla de níquel y aluminio, de manera especialmente preferida sobre la base de una mezcla de cobalto, níquel y aluminio, y unos soportes que están constituidos sobre la base de alúmina, sílice y una mezcla 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 evitar unas reacciones secundarias que transcurren junto al material de soporte.

15 La aplicación de la aleación sobre el soporte se efectúa de manera preferida mediante aplicación por atomización de una suspensión líquida, que contiene por menos el o los polvo(s) de aleación (aleaciones) así como opcionalmente 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, pudiéndose trabajar a una temperatura elevada, de manera tal que un líquido incorporado, p.ej. agua, ya se elimine durante esta etapa de preparación previa.

20 Eventualmente es necesario un tratamiento previo del soporte, con el fin de mejorar la adherencia de la aleación que ha de ser aplicada. Son apropiados unos procedimientos, en los que la superficie del soporte puede ser asperizada o respectivamente modificada p.ej. mediante un tratamiento con un ácido o mediante unos procedimientos de ataque químico. Eventualmente puede ser ventajoso cubrir previamente al soporte, para efectuar 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 el óxido de aluminio, el dióxido de titanio o un polvo metálico.

25 Opcionalmente, los resultantes precursores de catalizadores se secan y calcinan ulteriormente en una etapa de procedimiento adicional, de modo preferido a unas temperaturas comprendidas entre 100 y 1.200 $^{\circ}\text{C}$, de manera especialmente preferida entre 100 y 1.000 $^{\circ}\text{C}$.

30 Los catalizadores empleados conforme al invento pueden estar compuestos también a base de varias capas. De manera preferida, los precursores de catalizadores se secan luego entre las etapas de revestimiento individuales, de manera preferida a unas temperaturas comprendidas entre 60 y 150 $^{\circ}\text{C}$.

La activación del precursor de catalizador se efectúa mediante una extracción por lixiviación de los componentes de aleación que son solubles, de manera preferida con una base mineral acuosa, tal como p.ej. una lejía de sosa. A continuación, el catalizador activado se lava con agua.

35 La relación másica del componente de aleación extraíble por lixiviación al componente de metal activo en la aleación está situada de manera preferida en el intervalo de desde 20 : 80 hasta 80 : 20. Los catalizadores que se han de emplear conforme al invento contienen, junto al componente de aleación extraíble por lixiviación y el componente de metal activo, de manera preferida otros elementos dopantes o promotores, que se escogen entre la serie de los grupos de metales de transición IIIb hasta VIIb 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 unos catalizadores del tipo de Raney se ha descrito p.ej. en el documento de patente de los EE.UU. US 4.153.578 y en los documentos DE 21 01 856, DE 21 00 373 o DE 20 53 799. Unos promotores 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 se pueden añadir 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 se pueden añadir tanto en forma elemental como también en forma de sus compuestos. La proporción de promotores en el catalizador es hasta de 20 % referida al peso total del catalizador, de manera preferida está entre 2 y 10 %.

40 El peso 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 la relación de la masa del soporte a la masa total del catalizador.

En el procedimiento conforme al invento para la preparación de la isofofonadiamina, los catalizadores que se han descrito se emplean para la etapa de la hidrogenación aminante del isofofonanitrilo o respectivamente de la isofofonanitriloimina. Este proceso se puede llevar a cabo de una manera discontinua o continua.

5 Es posible llevar a cabo el procedimiento conforme al invento en una etapa o en varias etapas. Si el procedimiento se lleva a cabo en una etapa, el isofofonanitrilo es hidrogenado aminantemente de modo directo en presencia de amoníaco, hidrógeno, del catalizador de hidrogenación conformado y eventualmente de otros aditivos y en presencia o ausencia de unos disolventes orgánicos. El concepto de "en varias etapas" significa que, en primer lugar en un reactor o en un tramo de reactor dispuesto por separado, el isofofonanitrilo es transformado en primer lugar, total o parcialmente, en la isofofonanitriloimina, y esta isofofonanitriloimina es hidrogenada aminantemente como una sustancia pura o en mezcla con otros componentes, en presencia de por lo menos amoníaco.

15 Una forma preferida de realización del procedimiento conforme al invento para la preparación de la IPD es un proceso de dos etapas: en la primera etapa, se transforma en la isofofonanitriloimina por lo menos una parte del IPN empleado en presencia o ausencia de un catalizador de iminación y/o de unos disolventes, mediante una reacción con amoníaco. La relación de la isofofonanitriloimina al isofofonanitrilo debería ser, después de la iminación, mayor que 1, de manera preferida mayor que 4 y de manera muy especialmente preferida mayor que 9. En la segunda etapa, el producto de reacción de la primera etapa, tal como se ha producido o después de un tratamiento ulterior y/o de la adición de más cantidad de amoníaco, en presencia de por lo menos amoníaco e hidrógeno y en presencia o ausencia de un disolvente orgánico, a una temperatura de 20 a 150 °C, de manera preferida de 40 a 130 °C, y a una presión de 0,3 a 50 MPa, de manera preferida de 5 a 30 MPa, es hidrogenado aminantemente en presencia de los catalizadores que se han de utilizar conforme al invento.

25 En otra forma preferida de realización, la conversión química del IPN en la IPD se efectúa en tres recintos de reacción separados unos de otros. En el primer recinto de reacción, la conversión química del IPN en la isofofonanitriloimina se efectúa con amoníaco en exceso, en presencia de unos catalizadores para la formación de iminas, a unas temperaturas comprendidas entre 20 y 150 °C y a unas presiones comprendidas entre 5 y 30 MPa. En el segundo recinto de reacción, los resultantes productos de reacción se hidrogenan con hidrógeno, en presencia de amoníaco en exceso y en presencia de los catalizadores que se han de emplear conforme al invento, a unas temperaturas comprendidas entre 20 y 130 °C y a unas presiones de 5 a 30 MPa. En el tercer recinto de reacción, los resultantes productos de la reacción se hidrogenan, en presencia de los catalizadores que se han de emplear conforme al invento, a unas temperaturas comprendidas entre 100 y 160 °C y a unas presiones de 5 a 30 MPa.

35 Con el fin de acelerar el ajuste del equilibrio de la reacción de iminación, es conveniente utilizar un catalizador de iminación. Para este fin, se pueden utilizar los catalizadores de iminación que son conocidos según el estado de la técnica. Unos apropiados catalizadores son por ejemplo unos intercambiadores de iones inorgánicos u orgánicos (véase el documento EP 042 119), unos heteropolíácidos soportados (véase el documento DE 44 26 472), unos óxidos metálicos de carácter ácido, en particular óxido de aluminio y dióxido de titanio (véase el documento EP0449089), unos organopolisiloxanos que contienen unos grupos de ácidos sulfónicos (véase el documento DE 19 627 265.3) y unas zeolitas de carácter ácido. En el caso de la utilización de un catalizador de iminación la temperatura de reacción puede estar situada entre 10 y 150 °C, de manera preferida entre 30 y 130 °C y de manera muy especialmente preferida entre 40 y 100 °C. La presión está situada entre la presión propia de la mezcla y 50 MPa. De manera preferida, la reacción de iminación se lleva a cabo a la presión, a la que también se lleva a cabo la subsiguiente aminación en condiciones reductoras.

45 Aun cuando la iminación del isofofonanitrilo con amoníaco líquido se lleva a cabo de manera preferida sin la adición de otro disolvente, también se puede trabajar en presencia de un disolvente adicional. Son apropiados unos alcoholes monovalentes con 1 a 4 átomos de C, en particular metanol, así como unos éteres, en especial THF, MTBE y dioxano.

En la etapa de iminación, por cada mol del IPN empleado se emplean entre 1 y 500 moles, de manera preferida entre 5 y 200 moles y de manera especialmente preferida entre 5 y 100 moles de amoníaco. Unas típicas cargas del catalizador están situadas en el intervalo de 0,01 a 10 kg del IPN por kg de catalizador y por hora, de manera preferida de 0,5 a 10 y de manera especialmente preferida de 0,5 a 5 kg del IPN por kg de catalizador y hora.

50 En el caso de la iminación en presencia de un catalizador de iminación, este catalizador puede presentarse en forma de un catalizador en suspensión o de un catalizador de lecho fijo. Es ventajosa la utilización de catalizadores de lecho fijo. En una forma de realización especialmente preferida, el IPN y el amoníaco se conducen de un modo continuo desde abajo hacia arriba a través de un tubo de reacción que ha sido llenado con un catalizador de iminación.

El catalizador de iminación está dispuesto de manera preferida en un reactor propio. Sin embargo, también es posible disponer en el mismo reactor el catalizador de iminación junto con el catalizador que se utiliza para la hidrogenación aminante.

5 Aparte de los componentes que se han mencionado con anterioridad de la mezcla que ha de ser aportada a la etapa de iminación, ésta puede contener adicionalmente unas fracciones que hierven a temperaturas más altas o más bajas que la IPD, procedentes del tratamiento por destilación de la mezcla de reacción que ha sido retirada desde el reactor de lecho en escurrimiento. Tales fracciones, aparte de unos restos de la IPD, pueden contener también aquellos productos secundarios, a partir de los cuales se forma de nuevo la IPD en las condiciones de reacción. Mediante una devolución de tales fracciones se puede aumentar de un modo digno de mención el rendimiento de la IPD. Es especialmente ventajoso devolver la fracción que hierve por encima de la IPD, la cual, aparte de los restos de la IPD, contiene también el 3,3,5-trimetil-6-imino-7-azabicyclo[3.2.1]octano como un producto principal. Asimismo es especialmente ventajoso no devolver completamente el IPN que no se ha convertido químicamente, en particular las fracciones que contienen el isoforonaaminonitrilo. Los materiales devueltos, caso de que esto se desee, también se pueden añadir directamente a la mezcla de reacción que se ha de aportar a la etapa de hidrogenación.

La decisiva mejoría del procedimiento conforme al invento consiste en la utilización del catalizador de hidrogenación conformado según Raney, que ya se ha descrito en el caso de la hidrogenación aminante. En el preferido proceso de dos etapas, una mezcla que contiene la isoforonaaminonitriloimina es hidrogenada con ayuda del catalizador conformado. La mezcla que se aporta a la etapa de hidrogenación puede ser directamente aquella que resulta en el caso de la iminación del IPN con amoníaco en la primera etapa, o la que se obtiene después de la adición o la eliminación de unos componentes tales como p.ej. amoníaco, disolventes orgánicos, bases, catalizadores concomitantes y/o agua. De manera preferida, la hidrogenación se lleva a cabo de un modo continuo en reactores de lecho fijo, que se pueden hacer funcionar en el modo de funcionamiento con escurrimiento o de sumidero. Unos apropiados tipos de reactores son p.ej. hornos de cuba, reactores de estantes o reactores de haces de tubos. Es posible conectar unos tras de otros para la hidrogenación varios reactores de lecho fijo, siendo hecho funcionar cada uno de los reactores facultativamente en el modo de funcionamiento de lecho en escurrimiento y en el de sumidero.

Es preferido que los catalizadores de hidrogenación, que se han de emplear conforme al invento, sean acondicionados primeramente con amoníaco antes de su empleo en la hidrogenación. Para esto, los catalizadores se ponen en contacto con amoníaco o con unas mezclas de amoníaco y de uno o varios disolventes. De manera preferida, el acondicionamiento se efectúa después de la incorporación de los catalizadores en el reactor de hidrogenación, pero puede efectuarse 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 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, a la que el catalizador, comenzando a una temperatura moderadamente elevada, de manera preferida entre 20 y 50 °C, es calentado lentamente hasta llegar a la temperatura de reacción que se desea más tarde para la hidrogenación, de manera preferida de 20 a 150 °C. El acondicionamiento se lleva a cabo en presencia de hidrógeno, comprendiendo la presión parcial del hidrógeno utilizada el intervalo de 0,1 a 30 MPa, de manera preferida de 5 a 25 MPa y 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.

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

En una forma preferida de realización, la hidrogenación se efectúa en presencia de los catalizadores que se han de emplear conforme al invento en el seno de amoníaco líquido como disolvente. Por cada mol del IPN 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. Convenientemente, se utiliza por lo menos la cantidad de amoníaco que se había ajustado en el caso de la iminación realizada previamente. La proporción de amoníaco, sin embargo, también puede ser aumentada hasta el valor deseado, antes de la hidrogenación, por medio de una adición de amoníaco adicional.

La hidrogenación se efectúa usualmente 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.

También es posible llevar a cabo la hidrogenación en presencia de los disolventes que ya se han mencionado en el caso de la etapa de iminación. La ventaja esencial en el caso de la utilización de un disolvente consiste en que la hidrogenación se puede llevar a cabo a unas presiones más bajas, comprendidas entre 0,3 y 10 MPa.

5 En el caso de la hidrogenación del IPN o respectivamente de la isoforonanitriloimina se pueden formar dos diferentes estereoisómeros. Por medio de la elección de un perfil de temperaturas en la etapa de hidrogenación se puede influir sobre la relación de isómeros. P.ej. es posible hidrogenar parcialmente en primer lugar a una mezcla que contiene IPN o isoforonanitriloimina, a una temperatura comprendida entre 20 y 90 °C y a continuación completar la reacción en una segunda etapa en un intervalo de temperaturas comprendidas entre 90 y 150 °C. 10 Mediante el mantenimiento de unas temperaturas de reacción relativamente bajas en la 1ª etapa, se puede desplazar la selectividad en favor del isómero cis. El mantenimiento de unas temperaturas de reacción relativamente bajas al comienzo de la reacción tiene por lo demás la ventaja de que la isoforonanitriloimina térmicamente inestable es hidrogenada de una manera especialmente moderada y de esta manera se reduce al mínimo p.ej. la separación de ácido cianhídrico. La isoforonanitriloimina que se ha formado de modo intermedio es manifiestamente más estable térmicamente y por lo tanto puede ser hidrogenada a unas temperaturas más altas, 15 sin que se tenga que temer la separación de ácido cianhídrico.

La realización del deseado perfil de temperaturas se puede efectuar por ejemplo mediante la conexión sucesiva de dos o más reactores que son calentables por separado entre sí. Sin embargo, también es posible realizar un perfil creciente de temperaturas en solamente un reactor de hidrogenación. De manera especialmente preferida, la 20 realización de la reacción de hidrogenación se efectúa en un reactor de lecho en escurrimiento que se hace funcionar adiabáticamente, en el que la mezcla de reacción se aporta al reactor a unas temperaturas comprendidas entre 20 y 90 °C, y a causa del calor de reacción que aparece y que ha sido absorbido por la mezcla de reacción lo abandona de nuevo a unas temperaturas situadas entre 90 y 150 °C.

El volumen necesario de los catalizadores que se han de emplear de acuerdo con el invento se orienta hacia el valor de LHSV (acrónimo de liquid hourly space velocity = velocidad espacial horaria de líquido = VEHL), 25 dependiente a la presión de funcionamiento, de la temperatura, de la concentración y de la actividad del catalizador, que debe ser mantenido con el fin de garantizar una hidrogenación lo más completa que sea posible del IPN empleado. Usualmente, el valor de la LHSV, en el caso de la utilización de la mezcla a base de IPN, amoníaco e hidrógeno que se ha de emplear de manera preferente, está situado entre 0,5 y 4 m³ de una mezcla de IPN y amoníaco por m³ de catalizador y por hora, de manera preferida entre 1 y 3 m³/(m³ x h).

30 La mezcla de reacción que abandona el reactor de hidrogenación es tratada de un modo de por sí conocido. Este tratamiento comprende usualmente una separación del amoníaco, de los disolventes o de unas mezclas de disolventes y amoníaco, caso de que estén presentes unos disolventes, así como un aislamiento de la IPD.

Independientemente de que se lleve a cabo o no el procedimiento conforme al invento en una forma preferida de 35 realización, en el caso de la conversión química de una mezcla de IPN, amoníaco, hidrógeno y eventualmente unos disolventes, se pueden añadir todavía una o varias bases de hidróxidos. La adición de unas bases de hidróxidos puede elevar el rendimiento de la IPD por medio de una disminución de la cantidad de productos secundarios. La adición de la base de hidróxido se efectúa preferiblemente antes de la etapa de hidrogenación, pero ella puede ser añadida también ya antes de la iminación. Unas apropiadas bases de hidróxidos son, por ejemplo, unos hidróxidos de metales alcalinos o hidróxidos de metales alcalino-térreos. Unas bases de hidróxidos especialmente preferidas 40 son unos hidróxidos de amonio cuaternarios de la fórmula general (R¹R²R³R⁴N)OH, pudiendo R¹ hasta R⁴ 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 IPN.

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

Ejemplos

50 Catalizador conforme al invento

Una solución para revestimiento se prepara 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).

55 Esta suspensión se atomiza luego sobre 1.350 ml de bolas de vidrio que tienen 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 que está dirigida hacia arriba y se calientan previamente a alrededor de 80 °C. A continuación, la suspensión se aplica por atomización,

ES 2 524 980 T3

ajustándose en el transcurso del proceso de atomización una temperatura de aproximadamente 90 °C, con el fin de evaporar el agua que se ha incorporado.

Después de haber efectuado el revestimiento de las bolas de vidrio con la solución mencionada con anterioridad, las bolas son secadas ulteriormente en una corriente de aire que circula hacia arriba a una temperatura de aproximadamente 90 °C.

En una segunda etapa se revisten luego con otra solución de una aleación 1.350 ml de las bolas de vidrio que han sido revestidas y secadas.

Se prepara una solución para revestimiento, suspendiendo 675 g de una aleación de Co/Al/Cr/Ni en 607 g de agua que tiene un contenido de 2 % en peso de un poli(alcohol vinílico).

La suspensión se aplica luego por atomización sobre las bolas de vidrio que ya han sido revestidas previamente, tal como más arriba se ha descrito.

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 de sinterizar conjuntamente las partículas de aleación. Las bolas son luego activadas 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 envoltura de 800 - 900 µm.

Catalizador comparativo

La producción de un catalizador de lecho fijo de cobalto según 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 produce una solución para 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 que tienen un diámetro medio de aproximadamente 2 mm, mientras que éstas están suspendidas en una corriente de aire que está dirigida hacia arriba. Para ello, las bolas de Styropor se suspenden en primer lugar en una corriente de aire que está dirigida hacia arriba y se calientan previamente a alrededor de 80 °C. A continuación, la suspensión se aplica por atomización, ajustándose en el transcurso del proceso de atomización una temperatura de aproximadamente 90 °C, con el fin de evaporar el agua que se ha incorporado.

Después del proceso de revestimiento de las bolas de poliestireno con la solución mencionada con anterioridad, las bolas son secadas en aire que circula hacia arriba a unas temperaturas hasta de 90 °C.

En una segunda etapa, 1.000 ml de esta solución de bolas de poliestireno revestidas y secadas se revisten luego adicionalmente con una solución de una 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 de nitrato de magnesio y de un poli(alcohol vinílico).

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

Después de la segunda etapa de revestimiento, las bolas de poliestireno revestidas se calientan a 900 °C, en una corriente de nitrógeno y aire, con el fin de separar por combustión el poliestireno y de sinterizar conjuntamente las partículas de aleación. Las bolas huecas son luego activadas durante 1,5 h a 80 °C en una lejía de sosa al 20 % en peso. Las bolas huecas activadas que se han obtenido poseen unos diámetros situados en la región en torno a 3 mm y un espesor de la envoltura de aproximadamente 700 µm.

Hidrogenación aminante de IPN con un catalizador conforme al invento y con un catalizador comparativo

La instalación de ensayo se componía de un reactor de lecho fijo, lleno con 50 ml de un intercambiador de iones de acuerdo con el documento EP 042 119 para efectuar la catálisis de la formación de iminas a partir del IPN y del amoníaco, y de un reactor de lecho fijo conectado detrás, que está lleno con 50 ml del catalizador de hidrogenación.

Para la mejor uniformización de la distribución de los líquidos en el reactor de hidrogenación, la carga a granel de catalizador había sido diluida con un carburo de silicio que tenía un tamaño de granos < 300 µm. Para el acondicionamiento del catalizador se condujeron 100 ml/h (60 g/h) de amoníaco a 100 °C por encima del lecho fijo.

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 del acondicionamiento se aportaron 135 ml/h de una solución de 14,2 % en peso del IPN en amoníaco. El reactor de iminación fue recorrido por la corriente desde abajo hacia arriba (modo de funcionamiento de sumidero) y el reactor de hidrogenación fue recorrido por la corriente desde arriba hacia abajo (modo de funcionamiento con escurrimiento). En el reactor de iminación se ajustó una temperatura de 50 °C y en el reactor de hidrogenación se ajustó una temperatura de

100 °C. A través de una válvula de regulación, por aportación de hidrógeno, se mantuvo constante en 250 bares la presión en el reactor de hidrogenación. La composición del producto final fue determinada mediante una cromatografía de gases (= GC).

5 Una comparación de la composición de los productos en el caso de la utilización del catalizador conforme al invento y de la del catalizador comparativo está contenida en la Tabla 1.

Tabla 1

Composición del producto final (GC%) ¹⁾	En el caso de la utilización del catalizador conforme al invento	En el caso de la utilización del catalizador comparativo
Suma de isoforonadiamina	98,7	97,6
Suma de isoforonaaminonitrilo	0,18	0,09
Imina (2-aza-4,6,6-trimetilbiciclo[3.2.1]-octano)	0,26	0,6
Amidina (3,3,5-trimetil-6-amino-7-aza-biciclo[3.2.1]-octano)	0,34	0,75
Otros compuestos	0,52	0,96

1) En ambos productos finales está contenido adicionalmente aproximadamente un 9,7 % de agua, que no se puede determinar mediante la GC.

10 Los ensayos muestran que el rendimiento de IPD con los catalizadores que se han de utilizar conforme al invento está situado en un valor aproximadamente 1 % más alto que en el caso de la utilización del catalizador comparativo.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de la isofofonadiamina mediante una hidrogenación aminante del isofofonanitrilo o de la isofofonanitriloimina o de unas mezclas que contienen estos compuestos en presencia de por lo menos amoníaco e hidrógeno, en el que se utiliza un catalizador de hidrogenación del tipo de Raney conformado, que había sido producido de acuerdo con un procedimiento de producción que comprende las siguientes etapas:
- 5 1) producción del precursor de catalizador por aplicación de una aleación pulverulenta sobre un material de soporte, estando compuesta la aleación por lo menos a base de un metal activo, y de un segundo componente de aleación extraíble por lixiviación, que se escoge entre aluminio, silicio o zinc,
- 10 2) desecación y calcinación opcionales de los cuerpos moldeados que se han obtenido en la etapa 1),
- 3) activación de los cuerpos moldeados que se han obtenido en la etapa 1) o 2) mediante un ácido y/o una lejía con la condición de que el catalizador no ha de comprender ningún polvo metálico inorgánico.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que como un metal activo están contenidos unos metales de los grupos VIII y/o Ib del sistema periódico.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con lo por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que como un metal activo están contenidos cobalto, níquel, hierro y/o cobre.
4. Procedimiento de acuerdo con lo por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que están contenidas unas aleaciones constituidas sobre la base de una mezcla de cobalto y aluminio y/o de una mezcla de níquel y aluminio.
- 20 5. Procedimiento de acuerdo con lo por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, 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.
- 25 6. Procedimiento de acuerdo con lo por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la aleación pulverulenta contiene unos metales dopantes.
- 30 7. Procedimiento de acuerdo con lo por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que como promotores y/o metales dopantes están contenidos unos compuestos de los elementos de los siguientes grupos del sistema periódico: IIa, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIII, Ib, IIb, IIIa, IVa y/o Va.
- 35 8. Procedimiento de acuerdo con lo por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que están contenidos unos promotores que se escogen entre magnesio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, vanadio, tántalo, titanio, cerio, wolframio, renio, platino, paladio, rutenio, níquel, cobre, plata, oro y/o molibdeno.
- 40 9. Procedimiento de acuerdo con lo por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que como soportes están contenidos alúmina, sílice, una mezcla de sílice y alúmina, óxido de magnesio, óxido de zinc, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, unas mezclas de éstos óxidos, unos materiales cerámicos, unos cuerpos moldeados a base de ciertos metales, unas bolas de vidrio, carbón activo, carburo de silicio, carbonato de calcio y sulfato de bario.
- 45 10. Procedimiento de acuerdo con lo por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que el tamaño de partículas de la aleación pulverulenta está situado en el intervalo comprendido entre 1 y 200 μm .
- 50 11. Procedimiento de acuerdo con lo por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que el catalizador que ha sido activado en la etapa 3) es modificado ulteriormente.
- 55 12. Procedimiento de acuerdo con lo por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la aleación pulverulenta es aplicada por atomización sobre un material de soporte.

13. Procedimiento de acuerdo con lo por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que el catalizador es acondicionado con amoníaco antes de la hidrogenación.
- 5 14. Procedimiento de acuerdo con lo por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que se procede en una o múltiples etapas de una manera discontinua o continua.
15. Procedimiento de acuerdo con lo por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que
- 10 4) el catalizador que ha sido activado en la etapa 3) es modificado ulteriormente por aplicación de unos metales y/o de unas sales metálicas y/o de unos ácidos o respectivamente de unas bases, y/o por tratamiento en una atmósfera reductora u oxidante.
16. Procedimiento de acuerdo con lo por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que
- 15 en la primera etapa, por lo menos una parte del IPN empleado se transforma en isofofonanitriloimina en presencia o ausencia de amoníaco,
- en la segunda etapa, el producto de reacción de la primera etapa, tal como resulta o después de un tratamiento ulterior y/o de la adición de más cantidad de amoníaco, se hidrogena aminantemente en presencia de por lo menos amoníaco e hidrógeno y en presencia o ausencia de un disolvente orgánico a una temperatura de desde 20 hasta
- 20 150 °C, y a una presión de desde 0,3 hasta 50 MPa, en presencia de un catalizador que se ha de utilizar conforme al invento.
17. Procedimiento de acuerdo con lo por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, efectuándose la conversión química del IPN en la IPD en tres recintos de reacción separados unos de otros:
- 25 en el primer recinto de reacción se efectúa la conversión química del IPN en la isofofonanitriloimina con amoníaco en exceso en presencia de unos catalizadores de formación de iminas a unas temperaturas comprendidas entre 20 y 150 °C y a unas presiones comprendidas entre 5 y 30 MPa;
- en el segundo recinto de reacción, los productos de reacción resultantes se hidrogenan con hidrógeno en presencia de amoníaco en exceso en presencia de los catalizadores que se han de emplear conforme al invento a unas temperaturas comprendidas entre 20 y 130 °C y a unas presiones de 5 a 30 MPa;
- 30 en el tercer recinto de reacción, los productos de reacción resultantes se hidrogenan en presencia de los catalizadores que se han de emplear conforme al invento a unas temperaturas comprendidas entre 100 y 160 °C y a unas presiones de 5 a 30 MPa.