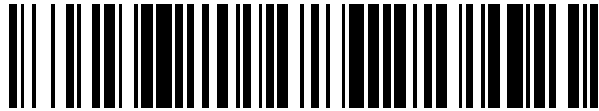


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 065**

51 Int. Cl.:

C07C 209/48 (2006.01)

C07C 211/09 (2006.01)

C07D 211/12 (2006.01)

C07D 213/133 (2006.01)

C07D 213/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2009 E 09728473 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2015 EP 2257521**

54 Título: **Método de fabricación de metilpentametilén diamina y metilpiperidina**

30 Prioridad:

31.03.2008 FR 0801750

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

30.07.2015

73 Titular/es:

**RHODIA OPÉRATIONS (100.0%)
40, rue de la Haie Coq
93306 Aubervilliers, FR**

72 Inventor/es:

MARION, PHILIPPE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 542 065 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

Método de fabricación de metilpentametilén diamina y metilpiperidina

5 La presente invención se refiere a un método de fabricación de metil-2-pentametilén diamina y metil-3-piperidina.

Esta se refiere a un método de fabricación de metil-2-pentametilén diamina y metil-3-piperidina por hidrogenación de metil-glutaronitrilo.

10 El metil-glutaronitrilo es un compuesto obtenido en conjunto con adiponitrilo en el método de hidrocianación del butadieno. Ya se conoce la transformación de este metil-glutaronitrilo en metil-pentametilén diamina (MPMD) por hidrogenación en presencia de diferentes catalizadores tales como cobalto Raney o níquel Raney. Se obtuvieron tasas de transformación elevadas de metil-glutaronitrilo en MPMD usando metilglutaronitrilo puro y realizando la hidrogenación a presiones elevadas tal como se describe en los documentos de patente francesa N° 2 306 202, N° 2 306 203.

15 Del mismo modo se han descrito métodos de hidrogenación de metilglutaronitrilo en una mezcla de metil-2-pentametilén diamina (MPMD) y metil-3-piperidina (MPP) con catalizadores a base de níquel o de níquel Raney a presiones de hidrógeno elevadas. En particular, tales métodos se han descrito en los documentos de patente francesa N° 2 306 204, N° 2 306 205, N° 2 306 206, N° 2 306 207 y N° 2 306 208. Según el disolvente y/o el catalizador usados, la proporción de MPMD formada con respecto a la MPP es variable. Al igual que para los métodos que se han descrito anteriormente, estos métodos usan como materia prima un compuesto de metil-glutaronitrilo (MGN) puro. Del mismo modo se ha propuesto un método de hidrogenación de MGN puro en MPMD y MPP en presencia de cobalto Raney dopado con cromo en el documento de patente N° US4885391. Esta reacción se realiza de forma ventajosa en presencia de agua. La tasa de transformación de MGN en productos recuperables, a saber MPMD y MPP, es como máximo de un 85 % con la formación de aproximadamente un 10 % de productos pesados no recuperables.

20 La metil-2-pentametilén diamina (MPMD) se usa principalmente en dos aplicaciones, una como monómero para la fabricación de poliamida, sustituyendo total o parcialmente la hexametilén diamina, la otra como materia prima en la fabricación de β -picolina que por sí misma es un compuesto intermedio de síntesis para fabricar nicotamida. Este método se describe en la bibliografía, por ejemplo, en el artículo de S. Lanini, R. Prins publicado en Appl. Cat. A 1996 137 páginas 287-306 con el título "síntesis de 3-picolina a partir de MGN sobre soporte de catalizadores de metales nobles".

25 Del mismo modo se ha propuesto la síntesis de β -picolina por deshidrogenación de una mezcla de metil-2-pentametilén diamina y metil-3-piperidina tal como se ha descrito en el documento de patente de Estados Unidos N° 4401819.

30 Además, el metil-glutaronitrilo se produce principalmente en el método de fabricación de adiponitrilo, compuesto intermedio de síntesis para la fabricación de hexametilén diamina y de caprolactama que son monómeros importantes para la producción de poliamidas.

35 El metil-glutaronitrilo se separa del adiponitrilo por destilación y se recupera en forma de una fracción de destilación. De hecho, la fracción recuperada es una mezcla de compuestos dinitrilos que comprende principalmente metilglutaronitrilo y algunos porcentajes de etil-succinonitrilo y adiponitrilo.

40 Se necesita una destilación complementaria para obtener el metilglutaronitrilo puro, producto usado en los métodos de hidrógeno de la técnica anterior. Los ensayos que se describen en el documento de la Patente de Estados Unidos N° 4 521 602 muestran que la transformación del MGN en Metil 3-piridina se obtiene con un rendimiento de un 80 % a partir del MGN puro y solamente un 42 % con una mezcla de dinitrilos.

45 Además, los métodos de transformación del MGN en MPMD y MPP que se describen en la bibliografía usan presiones de hidrógeno elevadas para obtener un porcentaje de transformación de MGN en MPMD + MPP superior a un 90 %. A menudo, la reacción de hidrogenación se realiza en medio líquido.

50 Para permitir abaratar el coste de fabricación de la β -picolina, es importante buscar soluciones que permitan realizar la transformación del MGN ya sea en forma pura o bien contenido en la mezcla de dinitrilos con rendimientos de transformación del MGN en MPMD y MPP elevados, superiores a un 90 % y en condiciones de funcionamiento más lentas que las que se describen en la técnica anterior.

55 Uno de los objetivos de la presente invención es proponer un método de fabricación de metil-2-pentametilén diamina y metil-3-piperidina a partir de metil-glutaronitrilo puro o en mezcla con otros nitrilos con tasas de transformación en MPMD + MPP elevadas, pudiéndose recuperar estos dos compuestos en métodos posteriores de fabricación de compuestos químicos importantes tales como β -picolina, como se ha indicado anteriormente.

Para este fin, la invención propone un método de fabricación de metil-2-pentametilén diamina y metil-3-piperidina por hidrogenación de metilglutaronitrilo, caracterizado por que la hidrogenación se realiza en presencia de un catalizador que comprende cobalto, y como elementos dopantes de cromo y de níquel, a una presión absoluta de hidrógeno inferior a 5 MPa, preferentemente, inferior a 4 MPa, de forma ventajosa comprendida entre 1 y 3,5 MPa.

5 De acuerdo con otra característica de la invención, la hidrogenación se realiza en presencia de un disolvente elegido entre el grupo que comprende preferentemente alcoholes, agua o una mezcla de los mismos. Del mismo modo es posible usar como disolvente uno de los compuestos resultantes de la reacción de hidrogenación (MPMD y/o MPP) en combinación con agua.

10 De forma ventajosa, la hidrogenación se realiza en presencia de un compuesto mineral básico fuerte elegido entre el grupo que comprende los hidróxidos alcalinos y el hidróxido de amonio. Preferentemente, el compuesto básico es hidróxido de potasio o amoniaco.

15 La hidrogenación se puede realizar a una temperatura comprendida entre 60 y 160 °C, de forma ventajosa entre 80 y 140 °C.

20 De acuerdo con una nueva característica de la invención, el catalizador comprende una cantidad de cobalto expresada como Co elemental comprendida entre aproximadamente un 85 % y aproximadamente un 98 % del peso total del catalizador, una cantidad de níquel expresada como Ni elemental comprendida entre aproximadamente un 0,1 % y aproximadamente un 4 % en peso del catalizador y una cantidad de cromo expresada como Cr elemental comprendida entre aproximadamente un 0,1 % y de aproximadamente un 4 % en peso del catalizador.

25 De acuerdo con una característica preferente de la invención, el cobalto presente en el catalizador es un cobalto Raney.

El catalizador de la invención permite obtener una tasa de transformación de MGN en MPMD y MPP muy elevada, cercana a un 100 % y por lo tanto evitar la formación de una cantidad importante de compuestos pesados o con punto de ebullición elevado, tal como se ha obtenido con los catalizadores del estado de la técnica.

30 Además, de acuerdo con otra ventaja del método de la invención que usa un catalizador de composición en particular, es posible usar un hidrogenador como materia prima, una mezcla de dinitrilos que comprende metilglutaronitrilo, etil-succinonitrilo y adiponitrilo. Esta mezcla de dinitrilos corresponde de forma ventajosa a la fracción de destilación producida en el método de fabricación de adiponitrilo por doble hidrocianación del butadieno, lo que permite separar los dinitrilos ramificados (metil-glutaronitrilo, etilsuccinonitrilo) del adiponitrilo.

35 Esta mezcla de dinitrilos tiene por lo general la siguiente composición en peso :

Metil-glutaronitrilo	: comprendido entre	un 70 % y un 95 %
Etil-succinonitrilo	: comprendido entre	un 5 % y un 30 %
Adiponitrilo	: comprendido entre	un 0 % y un 10 %

40 Por lo tanto, el método de la invención permite obtener una tasa de transformación elevada de MGN contenido en esta mezcla en MPMD y MPP.

45 De acuerdo con una característica preferente de la invención, la mezcla de dinitrilos se puede enriquecer con metilglutaronitrilo antes de la alimentación en la etapa de hidrogenación, por ejemplo por destilación.

La metil-2-pentametilén diamina, metil-3-piperidina o sus mezclas se pueden usar como materias primas en la fabricación de β -picolina de acuerdo con los métodos que se describen en los documentos que ya se han mencionado anteriormente.

50 En el modo de realización de la invención que usa como materias primas una mezcla de dinitrilos, es posible usar los compuestos resultantes de la hidrogenación directamente en el método de fabricación de β -picolina, sin separación y purificación de MPMD y MPP. Sin embargo, puede ser preferente realizar una separación de estos dos compuestos de los otros productos resultantes de la hidrogenación de ESN o de AdN. Esta separación se puede realizar mediante todas las técnicas conocidas en particular por destilación.

55 Otras ventajas, detalles de la invención se ilustrarán con los ejemplos que se proporcionan a continuación únicamente a modo de ilustración.

60 Ejemplo 1 comparativo (MGN puro):

Se añaden 2 g de catalizador a base de Níquel Raney que comprende un 91 % en peso de Níquel, dopado con un 2 % en peso de Cr en 100 g de una solución de MGN (pureza de un 99 %) a un 20 % en peso en etanol y 1,5 g de NH_3 en forma de una solución acuosa de NH_4OH con un 28 % en peso de NH_3 . El reactor se purga con nitrógeno y

después con hidrógeno. El medio de reacción se calienta con presión de hidrógeno, y se agita cuando se alcanza la temperatura deseada (100 °C). El reactor se vuelve enfriar para mantener la temperatura del medio a 100 °C aproximadamente. La presión relativa en el reactor se mantiene constante en un valor de 3 MPa. Cuando ya no se consume más hidrógeno, esto marca el fin de la reacción, y se toma una muestra del medio de reacción para análisis mediante cromatografía en fase gaseosa.

Los resultados del análisis muestran que la conversión del MGN es total y la selectividad de MPMD es de un 23 %, la de MPP es de un 44 %. Por lo tanto, la suma de las selectividades de los productos recuperables es de un 67 %.

Ejemplo 2 de la invención (MGN puro):

Se añaden 2 g de catalizador a base de Cobalto Raney que comprende un 92 % en peso de Cobalto, dopado con un 2,2 % en peso de Cr y un 2,4 % en peso de Ni en 100 g de una solución de MGN (pureza de un 99 %) a un 20 % en peso en etanol y 1,5 g de NH₃ en forma de una solución acuosa de NH₄OH con un 28 % en peso de NH₃. El reactor se purga con nitrógeno y después con hidrógeno. El medio de reacción se calienta con presión de hidrógeno, y se agita cuando se alcanza la temperatura deseada (100 °C). El reactor se vuelve enfriar para mantener la temperatura del medio a 100 °C aproximadamente. La presión en el reactor se mantiene constante en un valor de 3 MPa. Cuando ya no se consume más hidrógeno, esto marca el fin de la reacción, y se toma una muestra del medio de reacción para análisis mediante cromatografía en fase gaseosa.

Los resultados del análisis muestran que la conversión del MGN es total y la selectividad de MPMD es de un 80 %, la de MPP es de un 20 %. Por lo tanto, la suma de las selectividades de los productos recuperables es de un 100 %.

La tasa de transformación de MGN en MPMD y MPP es en particular más elevada que la obtenida en el ejemplo 1 con un catalizador a base de Níquel Raney pero igual mente a la indicada en el documento de patente US4885391. De hecho, este documento describe la hidrogenación de MGN en MPMD y MPP en presencia de un catalizador de Cobalto Raney dopado con cromo. La tasa de transformación máxima es del orden de un 80 a un 85 % con una formación de compuestos con un punto de ebullición elevado que representan aproximadamente un 10 % de los productos obtenidos.

Ejemplo 3 comparativo (Mezcla de dinitrilos):

Se añaden 2 g de catalizador a base de Níquel Raney que comprende un 91 % en peso de Níquel, dopado con un 2 % en peso de Cr en 100 g de una solución con un 20 % en peso en etanol de una mezcla de dinitrilos denominada MGN en bruto que comprende :

un 86,9 % en peso de metilglutaronitrilo
un 11,2 % en peso de etilsuccinonitrilo
un 1,9 % en peso de adiponitrilo

y 1,5 g de NH₃ en forma de una solución acuosa de NH₄OH con un 28 % en peso de NH₃. El reactor se purga con nitrógeno y después con hidrógeno. El medio de reacción se calienta con presión de hidrógeno, y se agita cuando se alcanza la temperatura deseada (100 °C). El reactor se vuelve enfriar para mantener la temperatura del medio a 100 °C aproximadamente. La presión en el reactor se mantiene constante en un valor de 3 MPa. Cuando ya no se consume más hidrógeno, esto marca el fin de la reacción, y se toma una muestra del medio de reacción para análisis mediante cromatografía en fase gaseosa.

Los resultados del análisis muestran que la conversión del MGN es de un 99,9 % y la selectividad de MPMD es de un 22 %, la de MPP es de un 37 %. Por lo tanto, la suma de las selectividades de los productos recuperables es de un 59 %.

Ejemplo 4 de la invención (Mezcla de dinitrilos):

Se añaden 2 g de catalizador a base de Cobalto Raney que comprende un 92 % en peso de Cobalto, dopado con un 2,2 % en peso de Cr y un 2,4 % de Ni en 100 g de una solución con un 20 % en peso en etanol de una mezcla de dinitrilos denominada MGN en bruto que comprende :

un 86,9 % en peso de metilglutaronitrilo
un 11,2 % en peso de etilsuccinonitrilo
un 1,9 % en peso de adiponitrilo

y 1,5 g de NH₃ en forma de una solución acuosa de NH₄OH con un 28 % en peso de NH₃. El reactor se purga con nitrógeno y después con hidrógeno. El medio de reacción se calienta con presión de hidrógeno, y se agita cuando se alcanza la temperatura deseada (100 °C). El reactor se vuelve enfriar para mantener la temperatura del medio a 100 °C aproximadamente. La presión en el reactor se mantiene constante en un valor de 3 MPa. Cuando ya no se

consume más hidrógeno, esto marca el fin de la reacción, y se toma una muestra del medio de reacción para análisis mediante cromatografía en fase gaseosa.

5 Los resultados del análisis muestran que la conversión del MGN es total y la selectividad de MPMD es de un 58 %, la de MPP es de un 31 %. Por lo tanto, la suma de las selectividades de los productos recuperables es de un 89 %.

Ejemplo 5 de la invención (Mezcla de dinitrilos):

10 Se añaden 2 g de catalizador a base de Cobalto Raney que comprende un 92 % en peso de Cobalto, dopado con un 2,2 % en peso de Cr y un 2,4 % de Ni en 100 g de una solución con un 20 % en peso en etanol de una mezcla de dinitrilos denominada MGN en bruto que comprende :

15 un 86,9 % en peso de metilglutaronitrilo
un 11,2 % en peso de etilsuccinonitrilo
un 1,9 % en peso de adiponitrilo

20 y 1,5 g de NH₃ en forma de una solución acuosa de NH₄OH con un 28 % en peso de NH₃. El reactor se purga con nitrógeno y después con hidrógeno. El medio de reacción se calienta con presión de hidrógeno, y se agita cuando se alcanza la temperatura deseada (140 °C). El reactor se vuelve enfriar para mantener la temperatura del medio a 140 °C aproximadamente. La presión en el reactor se mantiene constante en un valor de 3 MPa. Cuando ya no se consume más hidrógeno, esto marca el fin de la reacción, y se toma una muestra del medio de reacción para análisis mediante cromatografía en fase gaseosa.

25 Los resultados del análisis muestran que la conversión del MGN es total y la selectividad de MPMD es de un 64 %, la de MPP es de un 28 %. Por lo tanto, la suma de las selectividades de los productos recuperables es de un 92 %.

Ejemplo 6 de la invención (Mezcla de dinitrilos):

30 Se añaden 2 g de catalizador a base de Cobalto de Raney que comprende un 92 % en peso de Cobalto, dopado con un 2,2 % en peso de Cr y un 2,4 % de Ni en 100 g de una solución con un 20 % en peso en una mezcla de MPP (metil-3-piperidina)/agua a 95/5 (partes en peso), de una mezcla de dinitrilos denominada MGN en bruto que comprende:

35 un 86,9 % en peso de metilglutaronitrilo
un 11,2 % en peso de etilsuccinonitrilo
un 1,9 % en peso de adiponitrilo

40 y 1,5 g de NH₃ en forma de una solución acuosa de NH₄OH con un 28 % en peso de NH₃. El reactor se purga con nitrógeno y después con hidrógeno. El medio de reacción se calienta con presión de hidrógeno, y se agita cuando se alcanza la temperatura deseada (100 °C). El reactor se vuelve enfriar para mantener la temperatura del medio a 100 °C aproximadamente. La presión en el reactor se mantiene constante en un valor de 3 MPa. Cuando ya no se consume más hidrógeno, esto marca el fin de la reacción, y se toma una muestra del medio de reacción para análisis mediante cromatografía en fase gaseosa.

45 Los resultados del análisis muestran que la conversión del MGN es total y la selectividad de MPMD es de un 49 %, la de MPP es de un 19 %. Por lo tanto, la suma de las selectividades de los productos recuperables es de un 68 %.

Ejemplo 7 comparativo (Mezcla de dinitrilos):

50 Se añaden 2 g de catalizador a base de Níquel Raney que comprende un 91 % en peso de Níquel, dopado con un 2 % en peso de Cr en 100 g de una solución con un 20 % en peso en una mezcla de MPP (metil-3-piperidina)/agua a 95/5 (partes en peso), de una mezcla de dinitrilos denominada MGN en bruto que comprende :

55 un 86,9 % en peso de metilglutaronitrilo
un 11,2 % en peso de etilsuccinonitrilo
un 1,9 % en peso de adiponitrilo

60 y 1,5 g de NH₃ en forma de una solución acuosa de NH₄OH con un 28 % en peso de NH₃. El reactor se purga con nitrógeno y después con hidrógeno. El medio de reacción se calienta con presión de hidrógeno, y se agita cuando se alcanza la temperatura deseada (100 °C). El reactor se vuelve enfriar para mantener la temperatura del medio a 100 °C aproximadamente. La presión en el reactor se mantiene constante a un valor de 3 MPa. Cuando ya no se consume más hidrógeno, esto marca el fin de la reacción, y se toma una muestra del medio de reacción para análisis mediante cromatografía en fase gaseosa.

65 Los resultados del análisis muestran que la conversión del MGN es total y la selectividad de MPMD es de un 20 %, la de MPP es de un 13 %. Por lo tanto, la suma de las selectividades de los productos recuperables es de un 33 %.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de fabricación de metil-2-pentameten diamina y metil-3-piperidina por hidrogenación de metil-glutaronitrilo, caracterizado por que la hidrogenación se realiza en presencia de un catalizador que comprende cobalto y, como elementos dopantes, níquel y cromo, a una presión absoluta de hidrógeno inferior a 5 MPa.
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la reacción de hidrogenación se realiza a una presión absoluta de hidrógeno comprendida entre 1 y 3,5 MPa.
- 10 3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la hidrogenación se realiza en presencia de un disolvente elegido entre el grupo que comprende alcoholes, agua o una mezcla de los mismos.
- 15 4. Método de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado por que la hidrogenación se realiza en presencia de un compuesto mineral básico fuerte elegido entre el grupo que comprende hidróxidos alcalinos e hidróxido de amonio.
5. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes caracterizado por que la hidrogenación se realiza a una temperatura comprendida entre 60 y 160 °C.
- 20 6. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el porcentaje en peso de cobalto en el catalizador, expresado en Co está comprendido entre un 85 % y un 98 % con respecto al peso del catalizador.
- 25 7. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el porcentaje en peso de níquel en el catalizador, expresado en Ni está comprendido entre un 0,1 % y un 4 % con respecto al peso del catalizador.
- 30 8. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el porcentaje en peso de cromo en el catalizador, expresado en Cr está comprendido entre un 0,1 % y un 4 % con respecto al peso del catalizador.
- 35 9. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el cobalto presente en el catalizador es un Cobalto Raney.
10. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en la etapa de hidrogenación se introduce una mezcla de dinitrilos que comprende metil-glutaronitrilo, etil-succinonitrilo y adiponitrilo.
- 40 11. Método de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que la mezcla de dinitrilos tiene la siguiente composición en peso:
- | | | |
|----------------------|---------------------|-------------------|
| Metil-glutaronitrilo | : comprendido entre | un 70 % y un 95 % |
| Etil-succinonitrilo | : comprendido entre | un 5 % y un 30 % |
| Adiponitrilo | : comprendido entre | un 0 % y un 10 % |
12. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 11, caracterizado por que la mezcla de dinitrilos se enriquece con metil-glutaronitrilo antes de alimentarla a la etapa de hidrogenación.