

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 180**

51 Int. Cl.:

C07C 209/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.03.2012 PCT/EP2012/055024**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.09.2012 WO12126956**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2012 E 12710259 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2688861**

54 Título: **Procedimiento para la hidrogenación de nitrilos**

30 Prioridad:

22.03.2011 EP 11159147

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

03.03.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**WIGBERS, CHRISTOF, WILHELM;
MÜLLER, CHRISTOPH;
MÄGERLEIN, WOLFGANG;
KUBANEK, PETR;
HEIDEMANN, THOMAS;
MELDER, JOHANN-PETER;
KRUG, THOMAS y
BEY, OLIVER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 604 180 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 hidrogenación de nitrilos

5 La presente invención se relaciona con un procedimiento continuo para la hidrogenación de nitrilos con hidrógeno en presencia de un catalizador en un reactor, donde el catalizador se dispone en un lecho fijo, caracterizado porque la carga transversal en el reactor se encuentra en el rango de 5 kg/(m²s) a 50 kg/(m²s) y como nitrilos se utilizan 3-(dimetilamino)propionitrilo o isoforonitrilimina y/o isoforonitrilo.

Otro objeto de la presente invención consiste en un procedimiento para la producción de productos derivados de isoforondiamina (IPDA) y/o N,N-dimetilaminopropilamina (DMAPA) a partir de aminas elaboradas conforme a la invención.

10 En la hidrogenación de nitrilos para constituirse las correspondientes aminas es frecuentemente necesario obtener un alto grado de transformación respecto a los nitrilos utilizados, pues los nitrilos no transformados o sólo parcialmente son sólo difíciles de separar, pueden ocurrir reacciones secundarias y en las aplicaciones derivadas pueden conducir a propiedades indeseables, como olor y coloración. Es en adelante frecuentemente deseable obtener una alta selectividad respecto a la formación de aminas primarias a partir de nitrilos primarios y evitar la
15 formación de aminas secundarias y terciarias.

La hidrogenación de nitrilos se lleva a cabo generalmente mediante hidrogenación catalítica en metales nobles, como Pt, Pd o rodio, o catalizadores de Co y Ni (véase por ejemplo "Amines, Aliphatic", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Published Online : 15 JUN 2000, DOI: 10.1002/14356007.a02_001).

El procedimiento se lleva a cabo habitualmente en modo de suspensión o en un reactor de lecho fijo.

20 En el modo de suspensión se tiene que separar el catalizador empleado de la mezcla de reacción, para posibilitar un procedimiento económico. La separación se relaciona con costes técnicos procedimentales.

En caso de empleo de catalizadores a base de Co, Ni o Cu, son necesarias en la hidrogenación en el lecho fijo generalmente muy altas temperaturas y presiones, para reducir la formación de aminas secundarias y terciarias, que pueden originarse mediante reacción de amina primaria con nitrilo parcialmente hidrogenado (=etapa intermedia de imina).
25

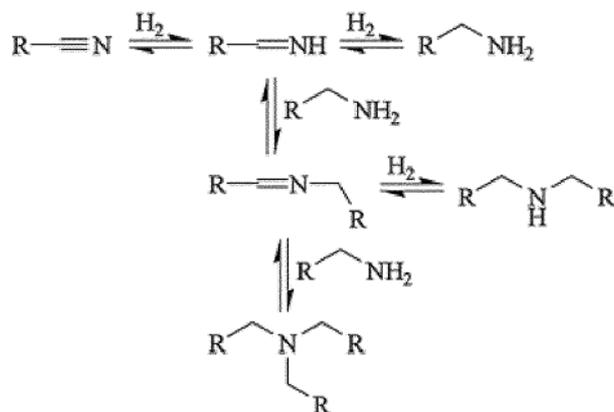
Por ejemplo muestra la EP-449089 la hidrogenación de isoforonitrilo a isoforondiamina a 250 bar y en la WO 2007/128803 se describe la hidrogenación de N,N-dimetilaminopropionitrilo (DMAPN) a N,N-dimetilaminopropilamina (DMAPA) a 180 bar.

30 Estas drásticas condiciones de reacción pueden elevar la formación de otros productos secundarios no deseados y requerir un alto empleo técnico de material y seguridad.

35 El objeto de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento de lecho fijo para la hidrogenación de 3-(dimetilamino)propionitrilo o isoforonitrilimina y/o isoforonitrilo, que posibilite el empleo de catalizadores de hidrogenación, particularmente de catalizadores que contengan Cu, Co y Ni, en condiciones de reacción suaves, es decir particularmente bajas presiones y/o temperaturas. Otro fin de la presente invención consistía en la provisión de un procedimiento de lecho fijo, en el que puedan obtenerse altos rendimientos y selectividades en la hidrogenación de nitrilos y que sea además económico de realizar.

Particularmente debería reducirse la formación de aminas secundarias y terciarias, como pueden originarse por ejemplo mediante reacción de amina no transformada con nitrilo parcialmente hidrogenado (=etapa intermedia de imina) conforme al esquema 1.

40 Esquema 1



5 Conforme a la invención, este objeto se resuelve mediante un procedimiento continuo de hidrogenación de nitrilos con hidrógeno en presencia de un catalizador en un reactor, donde el catalizador se dispone en un lecho fijo, caracterizado porque la carga transversal en el reactor se encuentra en el rango de 5 kg/(m²s) a 50 kg/(m²s).

En el procedimiento conforme a la invención se hidrogenan 3-(dimetilamino)propionitrilo o isofofonitrilimina y/o isofofonitrilo.

Son nitrilos cíclicos especialmente preferentes isofofonitrilimina (IPNI) y isofofonitrilo (IPN) para la producción de isofofondiamina y isofofalonitrilo para la producción de meta-xililendiamina.

10 En otro modo de ejecución especialmente preferente se usa isofofonitrilimina para la producción de isofofondiamina en el procedimiento conforme a la invención.

15 Como agente reductor se puede usar hidrógeno o un gas que contenga hidrógeno. El hidrógeno se emplea en general técnicamente puro. El hidrógeno puede utilizarse también en forma de un gas que contenga hidrógeno, es decir en mezclas con otros gases inertes, como nitrógeno, helio, neón, argón o dióxido de carbono. Como gases conteniendo hidrógeno se pueden usar por ejemplo gases de escape de reformador, gases de refinera, etc., cuando y mientras estos gases no contengan ningún veneno de contacto para los catalizadores de hidrogenación empleados, como por ejemplo CO. Preferentemente se usa sin embargo hidrógeno puro y/o esencialmente puro en el procedimiento, por ejemplo hidrógeno con un contenido de más del 99 % en peso de hidrógeno, preferentemente más del 99,9 % en peso de hidrógeno, de manera especialmente preferente más del 99,99 % en peso de hidrógeno, particularmente más del 99,999 % en peso de hidrógeno.

20 En el procedimiento conforme a la invención para la producción de aminas mediante reducción de nitrilos, la hidrogenación puede realizarse dado el caso con la adición de amoniaco. Preferentemente se utiliza en el procedimiento amoniaco puro, preferentemente amoniaco con un contenido de más del 99 % en peso de amoniaco y de manera especialmente preferente más del 99,9 % en peso de amoniaco.

25 Como catalizadores para la hidrogenación de la función nitrilo para constituirse la correspondiente amina pueden emplearse particularmente catalizadores, que como componente activo contengan uno o varios elementos del 8º grupo del sistema periódico (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), preferentemente Fe, Co, Ni, Ru o Rh, de manera especialmente preferente Co o Ni. Otro componente activo preferente es Cu.

30 Los catalizadores antes denominados se pueden dopar habitualmente con promotores, por ejemplo, con cromo, hierro, cobalto, manganeso, molibdeno, titanio, estaño, metales de los grupos alcalino o alcalino-térreo y/o fósforo.

Como catalizadores se pueden emplear preferentemente los llamados catalizadores de esqueleto (también designados como tipo Raney®, en adelante también: catalizador de Raney), que se obtienen mediante digestión (activación) de una aleación de metal activo para la hidrogenación y otro componente (preferentemente Al). Preferentemente se utilizan catalizadores Raney de níquel o cobalto.

35 Como catalizadores se usan en adelante preferentemente catalizadores portadores de Pd o Pt. Materiales portadores preferentes son carbono activo, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ y SiO₂.

En un modo de ejecución totalmente preferente, en el procedimiento conforme a la invención se utilizan catalizadores, elaborados mediante reducción de los llamados precursores de catalizador.

El precursor de catalizador contiene una masa activa, que contiene uno o varios componentes catalíticamente activos, dado el caso promotores y opcionalmente un material portador.

- 5 Los componentes catalíticamente activos son compuestos conteniendo oxígeno de los metales antes indicados, por ejemplo, sus óxidos y/o hidróxidos metálicos, como CoO, NiO, CuO y/o sus óxidos mixtos.

10 En el contexto de esta solicitud, el término componentes catalíticamente activos se usa para los compuestos metálicos conteniendo oxígeno arriba citados, aunque no debería implicar, que estos compuestos conteniendo oxígeno sean ya de por sí catalíticamente activos. Los componentes catalíticamente activos presentan generalmente sólo tras la reducción una actividad catalítica en la reacción conforme a la invención.

Se prefieren especialmente los precursores de catalizador, como

15 las mezclas de óxidos mostradas en la EP-A-0636409, que antes de la reducción con hidrógeno contienen del 55 al 98 % en peso de Co, calculado como CoO, del 0,2 al 15 % en peso de fósforo, calculado como H_3PO_4 , del 0,2 al 15 % en peso de manganeso, calculado como MnO_2 , y del 0,2 al 5,0 % en peso de álcali, calculado como M_2O (M=álcali), o

las mezclas de óxidos mostradas en la EP-A-0742045, que antes de la reducción con hidrógeno contienen del 55 al 98 % en peso de Co, calculado como CoO, del 0,2 al 15 % en peso de fósforo, calculado como H_3PO_4 , del 0,2 al 15 % en peso de manganeso, calculado como MnO_2 , y del 0,05 al 5 % en peso de álcali, calculado como M_2O (M=álcali), o

20 las mezclas de óxidos mostradas en la EP-A-696572, que antes de la reducción con hidrógeno contienen del 20 al 85 % en peso de ZrO_2 , del 1 al 30 % en peso de compuestos conteniendo oxígeno del cobre, calculados como CuO, del 30 al 70 % en peso de compuestos conteniendo oxígeno del níquel, calculados como NiO, del 0,1 al 5 % en peso de compuestos conteniendo oxígeno del molibdeno, calculados como MoO_3 , y del 0 al 10 % en peso de compuestos conteniendo oxígeno del aluminio y/o manganeso, calculados como Al_2O_3 y/o MnO_2 , por ejemplo el catalizador ofrecido en loc. cit, pág. 8, con la composición 31,5 % en peso de ZrO_2 , 50 % en peso de NiO, 17 % en peso de CuO y 1,5 % en peso de MoO_3 , o

30 las mezclas de óxidos mostradas en la EP-A-963 975, que antes de la reducción con hidrógeno contienen del 22 al 40 % en peso de ZrO_2 , del 1 al 30 % en peso de compuestos conteniendo oxígeno del cobre, calculados como CuO, del 15 al 50 % en peso de compuestos conteniendo oxígeno del níquel, calculados como NiO, donde la relación molar Ni : Cu es mayor de 1, del 15 al 50 % en peso de compuestos conteniendo oxígeno del cobalto, calculados como CoO, del 0 al 10 % en peso de compuestos conteniendo oxígeno del aluminio y/o manganeso, calculados como Al_2O_3 y/o MnO_2 , y ningún compuesto conteniendo oxígeno del molibdeno, por ejemplo el catalizador ofrecido en loc. cit, pág. 17, con la composición 33 % en peso de Zr, calculado como ZrO_2 , 28 % en peso de Ni, calculado como NiO, 11 % en peso de Cu, calculado como CuO y 28 % en peso de Co, calculado como CoO.

35 Los catalizadores y/o precursores de catalizador se utilizan preferentemente en forma de cuerpos moldeados en el procedimiento conforme a la invención.

Como cuerpos moldeados sirven cuerpos moldeados con cualquier geometría y/o forma. Las formas preferentes son tabletas, anillos, cilindros, hebras en estrella, ruedas o esferas; se prefieren especialmente las tabletas, anillos, cilindros, esferas o hebras en estrella. Se prefiere totalmente la forma de hebra.

40 En las esferas asciende el diámetro de la esfera preferentemente a 10 mm o menos, de manera especialmente preferente 4 mm o menos, de manera totalmente preferente 3 mm o menos y de manera particularmente preferente 2,5 mm o menos. En un modo de ejecución preferente, en las esferas se encuentra el diámetro de la esfera preferentemente en el rango de 0,1 a 10, de manera especialmente preferente de 0,5 a 4 mm, de manera totalmente preferente de 1 a 3 mm y de manera particularmente preferente de 1,5 a 2,5 mm.

45 En las hebras o cilindros, se encuentra la relación de longitud : diámetro preferentemente en el rango de 1:1 a 20:1, de manera especialmente preferente de 1:1 a 14:1, de manera totalmente preferente en el rango de 1:1 a 10:1 y de manera particularmente preferente en el rango de 1:2 a 6:1. El diámetro de las hebras o cilindros asciende preferentemente a 10 mm o menos, de manera especialmente preferente 5 mm o menos, de manera totalmente preferente 3 mm o menos y de manera particularmente preferente 2,5 mm o menos. En un modo de ejecución preferente se encuentra el diámetro de las hebras o cilindros preferentemente en el rango de 0,1 a 10 mm, de manera especialmente preferente en el rango de 0,5 a 3 mm, de manera totalmente preferente en el rango de 1 a 2,5 mm y de manera particularmente preferente en el rango de 1,5 a 2,5 mm.

5 En las tabletas, la altura h de la pastilla asciende preferentemente a 10 mm o menos, de manera especialmente preferente a 4 mm o menos, de manera totalmente preferente a 3 mm o menos y de manera particularmente preferente a 2,5 mm o menos. En una forma de ejecución preferente se encuentra la altura h der Pastilla preferentemente en el rango de 0,1 a 10 mm, de manera especialmente preferente en el rango de 0,5 a 4 mm, de manera totalmente preferente en el rango de 1 a 3 mm y de manera particularmente preferente en el rango de 1,5 a 2,5 mm. La relación de altura h (y/o grosor) de la pastilla al diámetro D de la pastilla asciende preferentemente a de 1:1 a 1:5, de manera especialmente preferente de 1:1 a 1:2,5, de manera totalmente preferente de 1:1 a 1:2 y de manera particularmente preferente de 1:1 a 1:2.

10 En todas las demás geometrías muestra el cuerpo moldeado de catalizador en el procedimiento conforme a la invención en cada caso preferentemente un diámetro equivalente $L = 1/a'$ de 2 mm o menos, de manera especialmente preferente de 1 mm o menos, de manera totalmente preferente de 0,7 mm o menos y de manera particularmente preferente de 0,5 mm o menos, donde a' es la superficie externa por unidad de volumen ($\text{mm}_s^2 / \text{mmp}^3$), con:

$$a' = \frac{A_p}{V_p},$$

15 donde A_p es la superficie externa del cuerpo moldeado (mm_s^2) y V_p el volumen del cuerpo moldeado (mmp^3). En una forma de ejecución preferente muestra el cuerpo moldeado de catalizador en el procedimiento conforme a la invención en todas las demás geometrías en cada caso preferentemente un diámetro equivalente $L = 1/a'$ en el rango de 0,1 a 2mm, de manera especialmente preferente en el rango de 0,1 a 0,7 mm, de manera totalmente preferente en el rango de 0,2 a 0,5 mm y de manera particularmente preferente en el rango de 0,3 a 0,4 mm.

20 La superficie y el volumen del cuerpo moldeado resultan de las dimensiones geométricas del cuerpo moldeado conforme a las fórmulas matemáticas conocidas.

El volumen puede determinarse también según el siguiente método, en el que:

1. se determina la porosidad interna del cuerpo moldeado (por ejemplo, a través de medición de la absorción de agua en [ml/g cat] a temperatura ambiente y 1 bar de presión total),
- 25 2. se determina el desplazamiento del cuerpo moldeado al sumergirlo en un fluido (por ejemplo, mediante desplazamiento de gas por medio de picnómetro de helio) y
3. se forma la suma de ambos volúmenes.

30 La superficie puede también calcularse teóricamente según el siguiente método, en el que se define una envolvente del cuerpo moldeado, cuyos radios de curvatura asciende a como máx. 5 mm (para no tomar la superficie interna de los poros mediante "penetración" de la envolvente en los poros) y que toca los cuerpos moldeados lo más internamente posible (ninguna superficie de corte con el portador). Gráficamente correspondería a una lámina muy fina, que se deposita alrededor de los cuerpos moldeados y entonces se aplica desde dentro un vacío, de forma que la lámina se deposite lo más justo posible alrededor de los cuerpos moldeados.

35 El cuerpo moldeado usado muestra preferentemente una densidad aparente (según la EN ISO 6) en el rango de 0,1 a 3 kg/l, preferentemente de 1,5 a 2,5 kg/l y de manera particularmente preferente de 1,7 a 2,2 kg/l.

En un modo de ejecución preferente se utilizan los catalizadores en forma de cuerpos moldeados en el procedimiento conforme a la invención, elaborados mediante embebido (impregnación) de materiales portadores, presentan la geometría arriba citada o que tras la impregnación se conforman para constituirse cuerpos moldeados, que presentan la geometría arriba citada.

40 Como materiales portadores entran en consideración por ejemplo carbono, como grafito, hollín, grafeno, nanotubillos de carbono y/o carbono activo, óxido de aluminio (gamma, delta, theta, alpha, kappa, chi o mezclas de estos), dióxidos de silicio o zirconio, zeolitas, aluminosilicatos o sus mezclas.

45 La impregnación de los materiales portadores antes citados puede realizarse según los procedimientos habituales (A. B. Stiles, Catalyst Manufacture - Laboratory and Commercial Preparations, Marcel Dekker, New York, 1983), por ejemplo, mediante aplicación de una solución de sal metálica en una o varias etapas de impregnación. Como sales metálicas entran en consideración generalmente las sales metálicas hidrosolubles, como como los nitratos, acetatos

o cloruros de los correspondientes componentes catalíticamente activos o elementos de dopaje, como nitrato o cloruro de cobalto. A continuación, el material portador impregnado generalmente se seca y dado el caso se calcina.

La calcinación se desarrolla en general a temperaturas entre 300 y 800°C, preferentemente de 350 a 600°C, particularmente a de 450 a 550°C. La impregnación puede realizarse también según el llamado "incipient wetness-method", en el que el material portador correspondientemente a su capacidad de absorción de agua se humedece como máximo hasta la saturación con la solución de impregnación. La impregnación puede realizarse sin embargo también en disolución en exceso.

En procesos de embebido multietapa es apropiado secar y dado el caso calcinar entre los pasos individuales de impregnación. El embebido multietapa es ventajoso de emplear entonces, cuando el material portador deba exponerse en mayor cantidad a sales metálicas. Para la aplicación de varios componentes metálicos sobre el material portador, la impregnación puede realizarse al mismo tiempo con todas las sales metálicas o en cualquier secuencia de las sales metálicas individuales sucesivamente.

Preferentemente se utilizan materiales portadores, que presentan ya la geometría preferida antes descrita de los cuerpos moldeados. Es también posible emplear materiales portadores, que existan como polvo o gravilla, y los materiales portadores empapados se someten a un moldeo. Así puede acondicionarse por ejemplo el material portador impregnado y secado y/o calcinado. El acondicionamiento puede realizarse por ejemplo ajustando el material portador embebido mediante molienda a un determinado tamaño del grano. Tras la molienda puede mezclarse el material portador embebido acondicionado con auxiliares de moldeo como grafito o ácido esteárico y procesarse para constituirse cuerpos moldeados. Procedimientos habituales de moldeo se describen por ejemplo en Ullmann [Ullmann's Encyclopedia Electronic Release 2000, capítulo: "Catalysis and Catalysts", págs. 28-32] y por Ertl et al. [Ertl, Knözinger, Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, VCH Weinheim, 1997, págs. 98 y siguientes].

Procedimientos habituales de moldeo son por ejemplo extrusión, tableado, es decir prensado mecánico o pelletizado, es decir compactado mediante movimientos circulares y/o rotatorios. Mediante el proceso de moldeo se pueden obtener cuerpos moldeados con la geometría antes indicada. Tras el acondicionamiento y/o moldeo se lleva a cabo generalmente una temperación. Las temperaturas en la temperación corresponden habitualmente a las temperaturas en la calcinación.

En un modo de ejecución preferente se emplean cuerpos moldeados en el procedimiento conforme a la invención, producidos por una precipitación común (precipitación mixta) de todos sus componentes y se someten los precursores de catalizador así precipitados a un moldeo.

A tal efecto se desplaza generalmente un compuesto soluble del correspondiente componente activo, de los elementos de dopaje y dado el caso un compuesto soluble de un material portador en un fluido en caliente y con agitación con un agente de precipitación hasta que la precipitación sea completa.

Como fluido se emplea generalmente agua. Como compuestos solubles de los componentes activos entran en consideración habitualmente las correspondientes sales metálicas, como los nitratos, sulfatos, acetatos o cloruros de los metales antes citados. Como compuestos solubles de un material portador se utilizan generalmente compuestos hidrosolubles de Ti, Al, Zr, Si etc., por ejemplo, los nitratos, sulfatos, acetatos o cloruros hidrosolubles de estos elementos. Como compuestos solubles de los elementos de dopaje se usan generalmente compuestos hidrosolubles de los elementos de dopaje, por ejemplo, los nitratos, sulfatos, acetatos o cloruros de hidrosolubles de estos elementos.

En otro modo de ejecución preferente se pueden fabricar los cuerpos moldeados mediante deposición. Se entiende por deposición un método de producción, en el que se suspende un material portador insoluble y/o difícilmente en un fluido y a continuación se añaden compuestos solubles, como sales metálicas solubles, de los correspondientes óxidos metálicos, que entonces mediante adición de un agente de precipitación se depositan sobre el portador suspendido (se describen por ejemplo en la EP-A2-1 106 600, pág. 4, y A. B. Stiles, Catalyst Manufacture, Marcel Dekker, Inc., 1983, pág. 15).

Como materiales portadores insolubles y/o difícilmente entran en consideración por ejemplo los compuestos carbonados, como grafito, hollín y/o carbono activo, óxido de aluminio (γ , δ , θ , α , κ , χ o mezclas de estos), dióxidos de silicio o zirconio, zeolitas, aluminosilicatos o sus mezclas.

El material portador se encuentra generalmente como polvo o gravilla. Como fluido, en el que se suspende el material portador, se usa habitualmente agua. Como compuestos solubles entran en consideración los compuestos antes indicados de los componentes activos y/o de los elementos de dopaje.

- Habitualmente precipitan en las reacciones de precipitación los compuestos solubles mediante adición de un agente de precipitación como sales básicas no solubles o difícilmente. Como reacciones de precipitación se utilizan preferentemente soluciones alcalinas, particularmente bases minerales, como bases metálicas alcalinas. Ejemplos de agente de precipitación son los carbonatos o hidróxidos de sodio o potasio. Como agente de precipitación se pueden usar también sales de amonio, por ejemplo, halogenuros, carbonato, hidróxido o carboxilatos amónicos.
- Las reacciones de precipitación se pueden emprender por ejemplo a temperaturas de 20 a 100°C, especialmente de 30 a 90°C, particularmente a de 50 a 70°C.
- Las precipitaciones obtenidas en las reacciones de precipitación son en general químicamente irregulares y contienen generalmente mezclas de los óxidos, oxihidratos, hidróxidos, carbonatos y/o hidrogenocarbonatos de los metales empleados. Puede resultar favorable para la filtrabilidad de las precipitaciones que se envejecen, es decir que se abandonen algún tiempo tras la precipitación, en cada caso en caliente o con paso de aire.
- Las precipitaciones obtenidas por este proceso de precipitación se procesan habitualmente, lavándolas, secándolas, calcinándolas y acondicionándolas.
- Tras el lavado se secan las precipitaciones en general a de 80 a 200°C, preferentemente de 100 a 150°C, y a continuación se calcinan.
- La calcinación se desarrolla en general a temperaturas entre 300 y 800°C, preferentemente de 350 a 600°C, particularmente a de 450 a 550°C.
- Tras la calcinación se acondicionan habitualmente los precursores de catalizador en polvo obtenidos mediante reacciones de precipitación. El acondicionamiento puede por ejemplo realizarse ajustando el catalizador de precipitación mediante molienda a un determinado tamaño del grano. Tras la molienda puede mezclarse el precursor de catalizador obtenido mediante reacciones de precipitación con auxiliares de moldeo como grafito o ácido esteárico y procesarse para constituirse cuerpos moldeados.
- Procedimientos habituales de moldeo se describen por ejemplo en Ullmann [Ullmann's Encyclopedia Electronic Release 2000, capítulo: "Catalysis and Catalysts", páginas 28-32] y por Ertl et al. Procedimientos habituales de moldeo son por ejemplo extrusión, tableado, es decir prensado mecánico o peletizado, es decir compactado mediante movimientos circulares y/o rotatorios. Mediante el proceso de moldeo se pueden obtener cuerpos moldeados con la geometría antes indicada. Tras el acondicionamiento y/o moldeo se lleva a cabo generalmente una temperación. Las temperaturas en la temperación corresponden habitualmente a las temperaturas en la calcinación.
- Los cuerpos moldeados, producidos mediante impregnación o precipitación, contienen generalmente los componentes catalíticamente activos tras la calcinación generalmente en forma de sus compuestos conteniendo oxígeno, por ejemplo, alrededor de sus óxidos y/o hidróxidos metálicos, como CoO, NiO, CuO y/o sus óxidos mixtos (precursor de catalizador).
- Los precursores de catalizador, producidos tal y como se ha descrito anteriormente mediante impregnación o precipitación, se reducen en general tras la calcinación y/o acondicionamiento. Mediante la reducción se transforma el precursor de catalizador generalmente en su forma catalíticamente activa.
- La reducción del precursor de catalizador puede realizarse a temperatura elevada en un horno de reducción agitado o fijo. Como agente reductor se utiliza habitualmente hidrógeno o un gas que contenga hidrógeno. El hidrógeno se emplea en general técnicamente puro. El hidrógeno puede usarse también en forma de un gas que contenga hidrógeno, es decir en mezclas con otros gases inertes, como nitrógeno, helio, neón, argón o dióxido de carbono. La corriente de hidrógeno puede recircularse también como gas de ciclo en la reducción, dado el caso mezclado con hidrógeno fresco y dado el caso tras la eliminación de agua mediante condensación. La reducción del precursor de catalizador se lleva a cabo preferentemente en un reactor, en el que se disponen los cuerpos moldeados como lecho fijo. De manera especialmente preferente se lleva a cabo la reducción del precursor de catalizador en el mismo reactor en el que se lleva a cabo la siguiente reacción de los nitrilos con hidrógeno. Además, la reducción del precursor de catalizador puede realizarse en un reactor de capa fluidizada en la capa fluidizada.
- La reducción del precursor de catalizador se lleva a cabo generalmente a temperaturas de reducción de 50 a 600°C, particularmente de 100 a 500°C, de manera especialmente preferente de 150 a 450°C.
- La presión parcial de hidrógeno asciende generalmente a de 1 a 300 bar, particularmente de 1 a 200 bar, de manera especialmente preferente de 1 a 100 bar, donde las indicaciones de presión aquí y en lo sucesivo se refieren a la presión medida absoluta. La duración de la reducción es preferentemente de 1 a 20 horas, y de manera especialmente preferente de 5 a 15 horas.

- 5 Durante la reducción puede alimentarse un disolvente, para evacuar el agua de reacción emergente y/o para poder por ejemplo calentar el reactor más rápido y/o poder evacuar mejor el calor durante la reducción. El disolvente puede alimentarse en este contexto también supercrítico. Disolventes apropiados pueden ser los disolventes antes descritos. Son disolventes preferentes agua; éteres como metilertbutiléter, etilertbutiléter, dioxano o tetrahidrofurano. Se prefieren especialmente agua o tetrahidrofurano. Como disolventes apropiados entran asimismo en consideración mezclas apropiadas.
- 10 El cuerpo moldeado así obtenido puede manejarse tras la reducción en condiciones inertes. Preferentemente puede manipularse y almacenarse el cuerpo moldeado bajo un gas inerte como nitrógeno o bajo un líquido inerte, por ejemplo, un alcohol, agua o el producto de la respectiva reacción, para la que se usa el catalizador. En cada caso se tiene que liberar el catalizador antes del inicio de la propia reacción entonces del líquido inerte. El almacenamiento del catalizador bajo sustancias inertes posibilita una manipulación y almacenamiento no complicada y no peligrosa del cuerpo moldeado.
- 15 Los cuerpos moldeados pueden ponerse en contacto tras la reducción sin embargo también con una corriente gaseosa conteniendo oxígeno como aire o una mezcla de aire con nitrógeno. De este modo se obtiene un cuerpo moldeado pasivizado. El cuerpo moldeado pasivizado muestra en general una capa de óxido protectora. Mediante esta capa de óxido protectora se simplifica la manipulación y almacenamiento del catalizador, de forma que por ejemplo se simplifica la incorporación del cuerpo moldeado pasivizado en el reactor. Un cuerpo moldeado pasivizado se reduce preferentemente antes de la puesta en contacto con los eductos como antes se describe mediante tratamiento del catalizador pasivizado con hidrógeno o un gas que contenga hidrógeno. Las condiciones de reducción corresponden en general a las condiciones de reducción, que se aplican en la reducción del precursor de catalizador. Mediante la activación se suprime generalmente la capa de pasivación protectora.
- 20 El procedimiento conforme a la invención se efectúa preferentemente en un reactor, en el que el catalizador se dispone como lecho fijo.
- 25 En un modo de ejecución preferente, la distribución de lecho fijo comprende una masa de catalizador en sentido literal, es decir cuerpos moldeados libres, soportados o no soportados, que están preferentemente en la geometría o forma antes descrita.
- A tal efecto se introducen los cuerpos moldeados en el reactor. Para que los cuerpos moldeados permanezcan en el reactor y no caigan a través de éste, se usa habitualmente un suelo enrejado o una chapa permeable al gas y al líquido, sobre la que se encuentran los cuerpos moldeados.
- 30 Los cuerpos moldeados pueden estar rodeados, tanto a la entrada como a la salida del reactor por un material inerte. Como material inerte se utilizan generalmente cuerpos moldeados, con una geometría similar a la de los cuerpos moldeados de catalizador antes descritos, aunque se comportan como inertes en la reacción, por ejemplo, anillos Pall, esferas de un material inerte (por ejemplo, cerámica, esteatita, aluminio). Los cuerpos moldeados pueden sin embargo también mezclarse con material inerte e introducirse como mezcla en el reactor.
- 35 La masa de catalizador (cuerpos moldeados + dado el caso material inerte) muestra preferentemente una densidad aparente (según la EN ISO 6) en el rango de 0,1 a 3 kg/l, preferentemente de 1,5 a 2,5 kg/l y de manera particularmente preferente de 1,7 a 2,2 kg/l.
- 40 La presión diferencial sobre la carga asciende preferentemente a menos de 1000 mbar/m, preferentemente menos de 800 mbar/m y de manera especialmente preferente menos de 700 mbar/m. Preferentemente se encuentra la presión diferencial sobre la carga en el rango de 10 a 1000 mbar/m, preferentemente de 50 a 800 mbar/m, de manera especialmente preferente de 100 a 700 mbar/m y particularmente en el rango de 200 a 500 mbar/m. En modo goteo (dirección de flujo del fluido desde arriba hacia abajo), la presión diferencial se origina a partir de la presión medida por encima de la masa de catalizador y la presión medida por debajo de la masa de catalizador. En modo encharcamiento (dirección de flujo del fluido desde abajo hacia arriba) la presión diferencial se origina a partir de la presión medida por debajo de la masa de catalizador y la presión medida por encima de la masa de catalizador.
- 45 Reactores de lecho fijo apropiados se describen por ejemplo en el artículo "Fixed-Bed Reactors" (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Published Online: 15 JUN 2000, DOI: 10.1002/14356007.b04_199).
- Preferentemente se realiza el procedimiento en un reactor de foso, reactor de haces tubulares o reactor tubular.
- 50 De manera especialmente preferente, el procedimiento se lleva a cabo en un reactor tubular.
- Los reactores se pueden utilizar en cada caso como reactor único, como serie de reactores individuales y/o en forma de dos o más reactores paralelos.

ES 2 604 180 T3

La construcción especial del reactor y la puesta en marcha de la reacción pueden variar en función del procedimiento de hidrogenación a efectuar, los tiempos de reacción necesarios y la naturaleza del catalizador empleado.

- 5 Preferentemente asciende la relación de altura a diámetro del reactor, particularmente de un reactor tubular, a de 1:1 a 500:1, de manera especialmente preferente de 2:1 a 100:1 y de manera particularmente preferente de 5:1 a 50:1.

La dirección de flujo de los reactandos (eductos, hidrógeno, dado el caso, amoniaco líquido) es generalmente desde arriba hacia abajo y/o desde abajo hacia arriba. La dirección de flujo de los reactandos (eductos, hidrógeno, dado el caso, amoniaco líquido) es de manera especialmente preferente desde arriba hacia abajo a través del reactor.

- 10 La carga de catalizador en operación continua se encuentra típicamente a de 0,01 a 10, preferentemente de 0,2 a 5, de manera especialmente preferente de 0,2 a 4 kg de educto por L de catalizador y hora.

La carga transversal se encuentra conforme a la invención en el rango de 5 kg/(m²s) a 50 kg/(m²s), preferentemente de 8 a 25 kg/(m²s), de manera especialmente preferente de 10 a 20 kg/(m²s) y de manera particularmente preferente de 12 a 18 kg/(m²s).

La carga transversal v [kg/(m²s)] se define como

$$v = \frac{Q}{A},$$

- 15 donde Q es el flujo másico [kg/s] y A la superficie transversal de la colonia vacía [m²]. El flujo másico Q se define de nuevo como la suma de las masas de todas las corrientes de educto y de recirculación alimentadas. El hidrógeno, gases de ciclo y gases inertes eventualmente alimentados no se usan para el cálculo del flujo másico, pues hidrógeno, gases de ciclo y gases inertes en las condiciones habituales de hidrogenación están generalmente en fase gaseosa.
- 20

- Para obtener las altas cargas transversales, se recircula preferentemente una parte de la descarga (descarga parcial) del reactor de hidrogenación como corriente de reciclado en el reactor (flujo en circulación). El flujo en circulación puede alimentarse al reactor por separado o puede mezclarse de manera especialmente preferente con los eductos alimentados e introducirse junto con este de nuevo al reactor. La relación de flujo en circulación a corriente de educto alimentada se encuentra preferentemente en el rango de 0,5:1 a 250:1, de manera especialmente preferente en el rango de 1:1 a 200:1, y de manera particularmente preferente en el rango de 2:1 a 180:1. Cuando en el procedimiento no se introduzca ningún amoniaco, entonces la relación de flujo en circulación a corriente de educto alimentada se encontrará preferentemente en la zona superior de los rangos antes indicados. Cuando, por el contrario, en el procedimiento se introduzca mucho amoniaco, entonces la relación de flujo en circulación a corriente de educto alimentada se encontrará preferentemente en la zona inferior de los rangos antes indicados.
- 25
- 30

- En otro modo de ejecución preferente se pueden obtener altas cargas transversales, cuando la reacción se lleve a cabo en un reactor con construcción más delgada, particularmente en un reactor tubular con construcción más delgada. La relación de altura a diámetro del reactor se encuentra, por tanto, como se ha descrito anteriormente, preferentemente en el rango de 1:1 a 500:1, de manera especialmente preferente en el rango de 2:1 a 100:1 y de manera particularmente preferente en el rango de 5:1 a 50:1.
- 35

La hidrogenación se efectúa generalmente a una presión de 1 a 200 bar, particularmente de 5 a 150 bar, preferentemente de 10 a 100 bar y de manera especialmente preferente de 15 a 95 bar. de manera totalmente preferente, la hidrogenación se realiza a una presión de menos de 95 bar como proceso de baja presión.

- 40 La temperatura se encuentra generalmente en un rango de 25 a 300°C, particularmente de 50 a 200°C, preferentemente de 70 a 150°C, de manera especialmente preferente de 80 a 140°C.

Además, las condiciones de reacción se seleccionan preferentemente de forma que los nitrilos usados y dado el caso los fluidos añadidos, así como dado el caso el amoniaco alimentado están generalmente en la fase líquida y sólo el hidrógeno y/o gases inertes empleado(s) está en fase gaseosa en las condiciones de reacción indicadas.

- 45 La relación molar de hidrógeno a nitrilo empleado asciende generalmente a de 2:1 a 25:1, preferentemente de 2,01:1 a 10:1. El hidrógeno puede recircularse como gas de ciclo en la reacción.

En el procedimiento conforme a la invención para la producción de aminas mediante reducción de nitrilos, la hidrogenación puede realizarse con adición de amoníaco. amoníaco se usa generalmente además en relaciones molares respecto al grupo nitrilo en la relación de 0,5: 1 a 100: 1, preferentemente de 2: 1 a 20: 1. El modo de ejecución preferente es sin embargo un procedimiento, en el que no se agrega ningún amoníaco.

5 La reacción puede realizarse en sustancia o en un fluido. La hidrogenación se lleva a cabo preferentemente en presencia de un fluido. Fluidos apropiados son, por ejemplo, C₁- a C₄-alcoholes, como metanol o etanol, C₄- a C₁₂-dialquileter, como dietiléter o tert-butilmetiléter, o C₄- a C₁₂-éteres cíclicos, como tetrahidrofurano o dioxano, o hidrocarburos, como pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano o tolueno. Fluidos apropiados pueden ser también mezclas de los fluidos citados. En un modo de ejecución preferente el fluido es un producto de la hidrogenación.

10 La reacción puede realizarse también en presencia de agua. El contenido en agua no debería por supuesto alcanzar más del 10 % en peso, preferentemente menos del 5 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 3 % en peso, relativo a la masa del fluido empleado, para evitar sustancialmente la digestión y/o lavado de los compuestos de los metales alcalinos, alcalino-térreos y/o tierras raras.

15 La actividad y/o selectividad de los catalizadores conformes a la invención puede reducirse con una vida útil creciente. Conforme a esto se ha encontrado un procedimiento para la regeneración de los catalizadores conformes a la invención, en el que se trata el catalizador con un fluido. El tratamiento del catalizador con un fluido debería conducir a que se liberen los compuestos eventualmente adheridos, que bloqueen puntos activos del catalizador. El tratamiento del catalizador con un fluido puede realizarse mediante agitación del catalizador en un fluido o mediante lavado del catalizador en el fluido, donde tras el tratamiento realizado pueda separarse del catalizador el fluido mediante filtración o decantación junto con las impurezas liberadas.

Los fluidos apropiados son generalmente el producto de la hidrogenación, agua o un disolvente orgánico, preferentemente éteres, alcoholes o amidas.

25 En otro modo de ejecución puede realizarse el tratamiento del catalizador con fluido en presencia de hidrógeno o de un gas que contenga hidrógeno.

Esta regeneración puede efectuarse bajo temperatura elevada, generalmente de 20 a 250°C. También es posible secar el catalizador necesario y oxidar los compuestos orgánicos adheridos con aire para constituirse compuestos volátiles como CO₂. Antes de un uso ulterior del catalizador en la hidrogenación se tiene que activar éste tras la oxidación efectuada generalmente, como se ha descrito anteriormente.

30 En la regeneración puede ponerse el catalizador en contacto con un compuesto soluble de los componentes catalíticamente activos. La puesta en contacto puede realizarse de forma que el catalizador se empape o se moje con un compuesto hidrosoluble de los componentes catalíticamente activos.

35 En la hidrogenación de nitrilos para constituirse las correspondientes aminas es frecuentemente necesario obtener un alto grado de transformación respecto a los nitrilos introducidos, pues los nitrilos no transformados o sólo parcialmente son sólo difíciles de separar y en las aplicaciones derivadas pueden conducir a propiedades indeseables, como olor y coloración. La ventaja de la presente invención consiste en que el procedimiento conforme a la invención posibilita la hidrogenación de nitrilos con mayor selectividad y rendimiento. Aparte de esto, se reduce la formación de coproductos indeseables.

40 De este modo es posible llevar a cabo la hidrogenación en condiciones de reacción suaves, particularmente a baja presión y/o a baja temperatura. Por consiguiente, la presente invención posibilita un procedimiento económico para la hidrogenación. Particularmente se reduce la formación de aminas secundarias y terciarias, como las que pueden surgir por ejemplo mediante reacción de amina no transformada con nitrilo parcialmente hidrogenado (=etapa intermedia de imina) conforme al esquema 1.

45 El procedimiento conforme a la invención posibilita particularmente la producción de isoforondiamina con mayores selectividad y rendimiento. Particularmente es posible reducir el contenido en isoforonitrilamina (IPNA) no deseada. La IPNA puede producirse por ejemplo mediante reacción de isoforonitrilo con amoníaco, que reacciona primero a isoforonitrilimina, que reacciona entonces preferentemente con hidrógeno a isoforonitrilamina.

50 La isoforondiamina sirve como producto intermedio para la producción de endurecedores para resinas epoxi y revestimientos (por ejemplo 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexil-isocianato) y se utiliza incluso también directamente como endurecedor. Otras aplicaciones son revestimientos con propiedades sobresalientes de protección contra la corrosión para metales y compuestos adhesivos. Se emplea además en la producción de poliamidas especiales no-cristalinas, como alargador de cadena en poliuretanos y como producto intermedio para la producción de colorantes. Por consiguiente, la presente invención se relaciona también con un procedimiento para la

5 producción de endurecedores para resinas epoxi y revestimientos, poliamidas especiales, poliuretanos y colorantes, caracterizado porque en una primera etapa se produce isoforondiamina a partir de isoforonitrilimina conforme a la reivindicación 1 y la isoforondiamina obtenida en la primera etapa se emplea en una segunda etapa para la producción de endurecedores para resinas epoxi y revestimientos, poliamidas especiales, poliuretanos y colorantes. Debido al bajo contenido en IPNA, los productos derivados pueden tener también propiedades favorables.

10 El procedimiento conforme a la invención se utiliza asimismo preferentemente para la producción de 3-(dimetilamino)propilamina (DMAPA). El procedimiento conforme a la invención posibilita particularmente una reducción del contenido en bis-DMAPA. Como producto intermedio se usa por ejemplo para la producción de sustancias de superficie activa, jabones, cosméticos, champús, productos de higiene, detergentes y agentes fitoprotectores. La DMAPA se emplea también para el tratamiento de aguas y como catalizador de polimerización para PU y epoxi.

15 Por consiguiente, la presente invención se relaciona también con un procedimiento para la producción de sustancias de superficie activa, jabones, cosméticos, champús, productos de higiene, detergentes y agentes fitoprotectores, caracterizado porque en una primera etapa se produce DMAPA a partir de 3-(dimetilamino)propionitrilo conforme a la reivindicación 1 y el DMAPA obtenido en la primera etapa se emplea en una segunda etapa para la producción de sustancias de superficie activa, jabones, cosméticos, champús, productos de higiene, detergentes y agentes fitoprotectores. Debido al bajo contenido en bis-DMAPA, los productos derivados pueden tener también propiedades favorables.

La invención se aclara en base a los siguientes ejemplos:

20 **Ejemplos:**

Definiciones:

La carga de catalizador se indica como cociente de la masa de educto en la entrada y el producto de volumen de catalizador y tiempo.

carga de catalizador = masa de educto/ (volumen del catalizador · tiempo de reacción).

25 La unidad de la carga de catalizador se indica en [kg_{educto} / (l·h)].

Las selectividades indicadas se determinaron mediante análisis por cromatografía de gases y a partir de los porcentajes de superficie.

Programas GC:

IPDA: columna de GC: 60 m DB1701; ID = 0,32 mm, espesor de película = 0,25mm

30 programa de temperatura: 60 °C - 5 °C/min - 280 °C - 20 min

DMAPA: columna de GC: 60 m CP de Volamnin; WCOT silicio fundido 0,32 mm

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

El rendimiento de educto U(E) se calcula según la siguiente Fórmula:

$$U(E) = \frac{F\%(E)_{Inicio} - F\%(E)_{Final}}{F\%(E)_{Inicio}}$$

35 El rendimiento de producto A(P) se origina a partir de los porcentajes de superficie de la señal de producto,

$$A(P) = F\%(P) ,$$

donde los porcentajes de superficie $F\%(i)$ de un educto ($F\%(E)$), producto ($F\%(P)$), coproducto ($F\%(N)$) o de manera totalmente general de una sustancia i ($F\%(i)$), del cociente de la superficie $F(i)$ inferior a la señal de la sustancia i y la superficie total F_{Total} , es decir la suma de la superficie inferior a las señales i , multiplicada por 100, dan por resultado:

$$F\%(i) = \frac{F(i)}{F_{Total}} \cdot 100 = \frac{F(i)}{\sum_i F(i)} \cdot 100$$

- 5 La selectividad del educto $S(E)$ se calcula como cociente de rendimiento de producto $A(P)$ y rendimiento de educto $U(E)$:

$$S(E) = \frac{A(P)}{U(E)} * 100$$

Producción del catalizador

- 10 Como catalizador se empleó un catalizador de cobalto con un diámetro de hebra de 2 mm, cuya producción se describe en la EP-A-0636409 (Ejemplo catalizador A).

Ejemplo 1: Reacción de IPN a IPDA

- 15 La reacción se efectuó en dos reactores tubulares accionados en continuo, conectados en serie. Además, se llevó a cabo la iminación del isoforonitrilo (IPN) con amoníaco para constituirse isoforonitrilimina (IPNI) en el primer reactor a 60°C en TiO_2 (75 ml). La cantidad de afluencia de IPN alcanzó 84 g/h, la proporción de NH_3 180 g/h. La descarga del reactor de iminación se condujo junto con hidrógeno al segundo reactor. La temperatura del segundo reactor se ajustó a 90°C. La cantidad de hidrógeno alimentada alcanzó 88 L/h. Como catalizador se usaron 180 ml del catalizador de cobalto anteriormente activado. El reactor de hidrogenación tiene una sección transversal interna de 16 mm, donde en el reactor se incorpora un tubo térmico con un diámetro externo de 3,7 mm. Se determinó la proporción de aminonitrilo (IPNA) en la descarga del reactor de hidrogenación para diferentes flujos de reciclado (véase Tabla 1). El establecimiento de la recirculación de fluido se refiere a la relación de la corriente de reciclado respecto a la suma de IPN y amoníaco alimentados. En la tabla 1 se indican valores de IPNA e IPDA para diferentes reflujos: relaciones de alimentación y presiones. A tal efecto se calculó la carga transversal (QB) para cada uno de los ajustes. Las indicaciones porcentuales son GC-FI.%.

25 Tabla 1: Valores tras la hidrogenación

Presión	RL: ZL	IPNA	IPDA	carga transversal
80 bar	10:1	24 %	62 %	4,2 kg/m ² /s
80 bar	20:1	8 %	85 %	8,1 kg/m ² /s
80 bar	40:1	7 %	87 %	15,8 kg/m ² /s
70 bar	10:1	19 %	73 %	4,2 kg/m ² /s
70 bar	40:1	7 %	85 %	15,8 kg/m ² /s

De la Tabla se evidencia que a mayores flujos de reciclaje se reduce sorprendentemente la proporción de IPNA y con ello de producto parcialmente hidrogenado, mientras que la proporción de IPDA aumenta. Sorprendente es el hallazgo siempre, que a muy altas tasas de reciclaje se esperaría una característica de depósito de agitación del

5 reactor tubular. De este modo debería aumentar la proporción de componentes no hidrogenados en el reparto. Así se reduce a 80 bar mediante aumento de la cantidad de reciclaje y con ello un aumento de la carga transversal de la proporción de IPNA primero del 24% a 4,2 kg/m²/s hasta el 7% a 15,8 kg/m²/s. Simultáneamente aumente la proporción de IPDA correspondientemente (62% y/o 87%). También a 70 bar puede observarse este efecto: aquí se reduce la proporción de IPNA primero del 19% a una QB de 4,2 kg/m²/s al 7% a una QB de 15,8 kg/m²/s, la proporción de IPDA crece del 73% al 85%.

Ejemplo 2: Reacción de DMAPN a DMAPA

10 La reacción se llevó a cabo en un reactor tubular (diámetro interno 0,6 cm, longitud 1 m) con recirculación de fluido a 90°C y 85 bar en presencia de hidrógeno y amoniaco. El reactor se rellenó con 40,2 g de catalizador de cobalto. Antes del comienzo de la reacción se redujo el catalizador de cobalto reducido pasivizado 12 horas a 280°C (1 bar) en la corriente de hidrógeno y se sacó con DMAPA. A continuación, se enfrió el reactor a la temperatura de reacción deseada y se presionó 85 bar de hidrógeno. Antes del reajuste de la afluencia a DMAPN se ajustaron la recirculación de fluido y la dosificación de amoniaco.

15 La cantidad de afluencia de DMAPN ascendió primero a 19.4 g/h, la cantidad de NH₃ a 19 g/h. La cantidad de hidrógeno introducida alcanzó 25 L/h Se ajustó una recirculación de fluido de la descarga de hidrogenación de 40 g/h (comp. 1) Tabla 2). Mediante aumento de la cantidad de fluido recirculada y aumento de la relación de reflujo (RL: ZL) se elevó en las condiciones de reacción por otro lado constantes la carga transversal (QB) en torno al factor 10. Mediante la QB elevada se reprimió completamente la formación no deseada de bis-DMAPA (comp. 2) Tabla 2).

Tabla 2: DMAPA

	Presión [bar]	Temp. [°C]	carga [kg/l*h]	DMAPN [g/h]	RL:ZL [g/h:g/h]	QB [kg/m ² /s]	rendimiento [F1%]	bis-DMAPA [F1%]	DMAPA [F1%]
1)	85	90	1,00	19,4	2,1	0,77	100,00	0,87	99,13
2)	85	90	1,00	19,4	38,5	7,77	99,75	0,00	99,75

20

Ejemplo 3: Reacción de DMAPN a DMAPA

25 La reacción se realizó en un reactor tubular atravesado desde arriba hacia abajo (diámetro interno 0,5 cm, longitud 1 m, área transversal 0,196 cm³) con recirculación de fluido a 90°C y 85 bar en presencia de hidrógeno. Antes del inicio de la reacción 24,5 g del catalizador de cobalto reducido-pasivizado (producción: óxido de litio-cobalto(III) comercial obtenible en Aldrich ("cobaltita de litio", LiCoO₂) extrusionado con adición de un 25 % de polvo de óxido de zinc, así como ácido nítrico diluido, óxido de polietileno y acronal V312 para constituirse cuerpos moldeados de 4 mm; posteriormente reducción a 300 °C/1 bar en la corriente de hidrógeno, posteriormente pasivación) se incorporaron en el reactor y 12 horas a 300 °C (1 bar) y se activaron en la corriente de hidrógeno (25 NI/h). A continuación, se enfrió el reactor a la temperatura de reacción inicial de 150 °C, se presionó 85 bar de hidrógeno y se sacó con DMAPA. Se ajustó una corriente de hidrógeno de 50 NI/h. Se ajustó una recirculación de fluido de 934 g/h. La cantidad de afluencia de DMAPN alcanzó 6 g/h (correspondiente a una carga transversal (QB de 13,32 kg/m²/s)). El rendimiento de DMAPN fue del 99 %, la cantidad de bis-DMAPA formada fue del 0,1 %. A continuación, se ajustó la recirculación de fluido a un menor valor de 63 g/h. De este modo se redujo en las condiciones de reacción por otro lado constantes la QB en torno al factor 15 (correspondiente a una QB de 0,98 kg/m²/s). para un rendimiento igual de alto del 99 % se entregaron ahora un 0,8 % de bis-DMAPA en el reparto de reacción.

30

35

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la hidrogenación de nitrilos con hidrógeno en presencia de un catalizador en un reactor, donde el catalizador se dispone en un lecho fijo, caracterizado porque la carga en sección transversal del reactor se encuentra en el rango de 5 kg/(m²s) a 50 kg/(m²s) y como nitrilo se emplea 3-(dimetilamino)propionitrilo o isofofonitrilimina y/o isofofonitrilo.
2. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, caracterizado porque el lecho fijo es una masa de catalizador de cuerpos moldeados libres, soportados o no soportados.
3. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque los cuerpos moldeados se utilizan en forma de tabletas, anillos, cilindros, esferas o hebras en estrella.
- 10 4. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la densidad aparente de la carga asciende a de 0,1 a 3 kg/l.
5. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el catalizador contiene Co o Ni.
- 15 6. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el catalizador se produce mediante reducción de precursores de catalizador.
7. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque una parte de la producción (producción parcial) del reactor de hidrogenación se recircula como corriente de reciclado en el reactor (flujo en circulación) y la relación de flujo en circulación a flujo de educto alimentado se encuentra en el rango de 0,5:1 a 250:1.
- 20 8. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la presión se encuentra en el rango de 15 a 85 bar y/o la temperatura en el rango de 70 a 150°C.
9. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el procedimiento se realiza en un reactor de foso, reactor tubular o reactor de haces tubulares.
- 25 10. Procedimiento acorde a la Reivindicación 9, caracterizado porque la relación de altura a diámetro del reactor tubular asciende a de 1:1 a 500:1.
11. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la presión diferencial sobre la masa de catalizador asciende a menos de 1000 mbar/m.
12. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque como nitrilo se emplea isofofonitrilimina o 3-(dimetilamino)propionitrilo.
- 30 13. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque como nitrilo se emplea isofofonitrilimina y la isofofondiamina producida mediante la hidrogenación se utiliza en otra etapa de procedimiento para la producción de endurecedores para resinas epoxi y revestimientos, poliamidas especiales, poliuretanos y colorantes.
- 35 14. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque como nitrilo se emplea 3-(dimetilamino)propionitrilo y la N,N-dimetilaminopropilamina producida mediante la hidrogenación se utiliza en otra etapa de procedimiento para la producción de sustancias de superficie activa, jabones, cosméticos, champús, productos de higiene, detergentes y agentes fitoprotectores.