

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 495**

51 Int. Cl.:

B01J 39/20 (2006.01)
B01J 47/02 (2007.01)
B01J 47/026 (2007.01)
C07C 255/46 (2006.01)
C07C 253/10 (2006.01)
C07C 253/34 (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01)
B01J 31/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2015** **E 15159843 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017** **EP 3069789**

54 Título: **Procedimiento para la separación de cationes a partir de una mezcla de productos de isoforonitrilo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

NITZ, JÖRG-JOACHIM;
KOHLSTRUK, STEPHAN;
JANSEN, ROBERT;
MERKEL, ANDREAS;
MÜLLER, ANJA;
CASSENS, JAN y
HENGSTERMANN, AXEL

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 647 495 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 separación de cationes a partir de una mezcla de productos de isofofonitrilo

5 La presente solicitud de invención se refiere a la separación de cationes a partir de una corriente de sustancias que resulta en el caso de la producción de isofofonitrilo con ayuda de un intercambiador de cationes.

La conversión química catalizada por bases de ácido cianhídrico (HCN) con cetonas cíclicas (o acíclicas) alfa, beta-insaturadas es una reacción conocida (Hydrocyanation of Conjugated Carbonyl Compounds [hidrocianación de compuestos carbonílicos conjugados], CAPÍTULO 3, Wataru Nagata y Mitsuru Yoshioka, Wiley 2005)

10 A partir del documento de patente europea EP 2 721 002 se conocen numerosos procedimientos para la preparación de isofofonitrilo, véanse los documentos allí citados.

En el documento EP 2 649 043 se describe un procedimiento para la preparación de isofofonitrilo. Para la separación del catalizador se mencionan los siguientes documentos.

15 Según el documento de patente japonesa JP 06065182, después de la realización de la reacción de HCN con IP el catalizador alcalino se puede neutralizar y la mezcla de reacción se puede tratar directamente en la destilación. Alternativamente, de acuerdo con el documento JP 06065183, la mezcla de reacción de carácter alcalino se puede mezclar con un disolvente inerte y tratar en un evaporador de capa delgada. En tal caso, el catalizador, los compuestos de alto punto de ebullición y el disolvente se separan. El isofofonitrilo obtenido se purifica luego en otra columna.

20 La separación del catalizador puede efectuarse según los procedimientos descritos en el documento de patente alemana DE 10 85 871 o en el documento EP 433 615.

25 A partir del documento DE 197 58 296 A1 se conoce separar cationes a partir de una mezcla de productos que procede de la preparación de politetrahidrofurano (PTHF) en presencia de un catalizador que contiene cationes de sodio en una solución homogénea, (solución metanólica de PTHF que contiene sodio), efectuándose la separación de los cationes de sodio del catalizador mediante intercambiadores de cationes sin ninguna previa neutralización del catalizador.

El isofofonitrilo (IPN) se forma mediante la reacción de isofofona (IP) con ácido cianhídrico con ayuda de un catalizador. Preferiblemente se emplea una catálisis homogénea con bases, para ello se emplean como catalizador unos alcoholatos de metales alcalinos, en particular el metanolato de sodio, tal como se describe en el documento EP 2649043.

30 El documento de patente china CN 104230756 A divulga una mezcla de productos de isofofonitrilo que contiene cationes de litio y/o de sodio, procedente de la preparación de isofofonitrilo a partir de isofofona y ácido cianhídrico mediante un catalizador que contiene cationes. La separación de los cationes de esta mezcla de productos se efectúa en un proceso de dos etapas mediante un intercambiador de cationes, efectuándose una previa neutralización del catalizador.

35 Un problema fue mejorar el tratamiento de la resultante mezcla de reacción procedente de la preparación de isofofonitrilo a partir de isofofona y ácido cianhídrico.

40 Sorprendentemente se encontró que mediante la utilización de un intercambiador de cationes se pueden retirar los cationes del catalizador empleado y reducir fuertemente la cantidad de agua utilizada en el proceso, simplificándose grandemente de esta manera la purificación realizada posteriormente del isofofonitrilo. Asimismo, se suprime la etapa de procedimiento que consiste en que el catalizador de carácter alcalino, antes de su separación, debe de ser neutralizado.

45 Es objeto del invento un procedimiento para la separación de cationes a partir de una mezcla de productos de isofofonitrilo procedente de la preparación de isofofonitrilo a partir de isofofona y ácido cianhídrico en presencia de un catalizador que contiene cationes en una fase homogénea, caracterizado por que la separación de los cationes del catalizador se efectúa mediante intercambiadores de iones sin ninguna previa neutralización del catalizador.

La separación de los cationes se efectúa en un equipo intercambiador de iones que puede estar ejecutado tanto en un solo escalón como en múltiples escalones. Preferiblemente, la separación se realiza en un solo escalón en solamente un equipo intercambiador de calor.

50 Para la preparación de isofofonitrilo se hacen reaccionar isofofona y ácido cianhídrico, llevándose a cabo la reacción en presencia de un catalizador catiónico.

La reacción se lleva a cabo catalizada homogéneamente con bases. En el caso de la catálisis homogénea el catalizador y los reaccionantes se presentan en la misma fase, es decir en una fase homogénea. Preferiblemente, en el caso del catalizador se trata de una sal metálica disuelta en un disolvente, junto al cual los reaccionantes reaccionan para dar el producto isofofonanitrilo.

5 Como catalizadores se emplean en el procedimiento conforme al invento preferiblemente unos catalizadores solubles tomados del conjunto de los compuestos de metales alcalinos o alcalino-térreos de carácter básico. Para esto se emplean preferiblemente unos alcoholatos de metales alcalinos, en particular el metanolato de sodio, como catalizadores.

10 Preferiblemente, se emplea conforme al invento una solución de metanolato de sodio al 20 – 35 % en peso, de manera especialmente preferida una solución de metanolato de sodio al 25 – 30 % en peso, disuelto en metanol.

Sin embargo, el ácido cianhídrico empleado se puede emplear en forma pura también como una mezcla con estabilizadores. Como estabilizadores son apropiados todos los compuestos conocidos por un experto para esta finalidad o, por ejemplo ácido fosfórico, dióxido de azufre y ácido oxálico.

15 Preferiblemente se emplean ácido fosfórico, dióxido de azufre o sus mezclas como estabilizadores para el ácido cianhídrico. La proporción de los estabilizadores está situada usualmente en el intervalo de 0,1 a 2 % en peso, referida al ácido cianhídrico empleado, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 1 % en peso.

La reacción se puede llevar a cabo en presencia o en ausencia de disolventes inertes. De manera especialmente preferida se utiliza isofofona en un exceso molar, referido al ácido cianhídrico empleado y no se añade ningún disolvente externo.

20 En general, el procedimiento se lleva a cabo mediante el recurso de que se emplea un exceso de isofofona, puesto que de esta manera se consigue una más alta selectividad para formar isofofonanitrilo. En general la relación molar de isofofona/HCN es $>1:1$, por regla general de 19:1 a 1,5:1, preferiblemente de 3:1 a 1,5:1.

La concentración de catalizador, referida a la cantidad de isofofona empleada, está situada en el intervalo de 0,03 a 20 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,03 a 1 % en peso.

25 La cantidad total de la isofofona se puede disponer previamente y llevar a la deseada temperatura de reacción antes de que se añada el HCN en presencia del catalizador.

La adición dosificada de HCN se efectúa preferiblemente de tal manera que se garantiza una distribución homogénea de los eductos (isofofona y HCN). La adición dosificada de HCN se realiza de un modo usual, conocido por un experto, p.ej. pasando por mezcladores estáticos, bombas o una atomización.

30 Las temperaturas de reacción están situadas usualmente en el intervalo de 130 a 225 °C, preferiblemente en el intervalo de 135 a 195 °C y de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 140 a 175 °C.

La reacción se lleva a cabo a unas presiones de 0,01 a 10 bares, preferiblemente de 1 a 5 bares, de manera especialmente preferida a la presión normal (presión atmosférica).

35 Dentro de los parámetros de reacción expuestos precedentemente, el HCN se añade dosificadamente de tal manera que resulta una concentración suficientemente baja de HCN y por consiguiente se puede conseguir una alta selectividad así como un alto grado de conversión en isofofonanitrilo. La selectividad en lo que se refiere al IPN debería estar situada en $> 95 \%$, preferiblemente $> 98 \%$, de manera especialmente preferida $> 99 \%$.

En tal caso debe aparecer solamente una pequeña polimerización del HCN, puesto que de esta manera se influiría negativamente sobre el grado de conversión y la selectividad.

40 Preferiblemente, las concentraciones de HCN libre, no convertido químicamente, y la concentración total de iones de cianuro (suma del HCN libre y del cianuro combinado forma de cianhidrinas de isofofona e isofofonanitrilo) y las condiciones de reacción se adaptan de tal manera que se obtiene una selectividad optimizada en lo que se refiere al IPN. La determinación de las concentraciones de iones de cianuro se efectúa preferiblemente por valoración.

45 El procedimiento se puede llevar a cabo de modo preferido de una manera continua, discontinua o semicontinua, particularmente continua.

En una forma de realización preferida, la realización de la reacción, según sea el catalizador empleado, se lleva a cabo en un recipiente con sistema de agitación, en una cascada de recipientes con sistemas de agitación, en un reactor de circulación, un tubo de flujo, uno o varios reactores de lecho fijo o una columna.

5 El tratamiento de la mezcla de reacción, que después de haberse terminado la reacción contiene esencialmente el producto final isoforonitrilo, pero también puede contener además algunas proporciones de eductos tales como isoforona, HCN y también disolventes y productos secundarios, y contiene el catalizador, se efectúa conforme al invento en primer lugar mediante la separación de los cationes a partir del catalizador en presencia de un intercambiador de cationes sin ninguna previa neutralización del catalizador.

10 En principio se pueden emplear todos los intercambiadores de cationes. Son especialmente preferidos unos intercambiadores de iones inmovilizados que como grupos funcionales tienen grupos de ácidos sulfónicos, que habían sido aplicados sobre una matriz de poliestireno reticulada con divinilbenceno.

15 La separación de los cationes del catalizador sin la neutralización de éste, particularmente del metanolato de sodio preferido, se efectúa como primera etapa de purificación detrás del reactor. En tal caso la mezcla de reacción se desplaza sobre un intercambiador de cationes inmovilizado en una o varias columnas de adsorción. Los catalizadores contenidos en la mezcla de reacción, particularmente los iones de sodio, se intercambian por iones de hidrógeno del intercambiador de iones. De esta manera el catión, particularmente el de sodio se retira desde la corriente de productos.

La separación de los cationes se efectúa en tal caso sin la adición de otras sustancias aditivas químicas.

20 Conforme al invento se emplea preferiblemente como catalizador metanolato de sodio disuelto en metanol, siendo transformado el metanolato en metanol intercambiando los iones de sodio por iones de hidrógeno del intercambiador de iones. La corriente de productos así resultante contiene, en comparación con el procedimiento usual, menos cantidad de agua, preferiblemente no contiene nada de agua, con lo cual se simplifican las demás etapas de purificación.

25 Después de la separación de los cationes del catalizador la mezcla de sustancias que se ha obtenido se trata ulteriormente de acuerdo con procedimientos conocidos y a continuación el isoforonitrilo se aísla como producto final.

Preferiblemente el tratamiento ulterior de la mezcla de sustancias se efectúa detrás del equipo intercambiador de iones conforme al invento de acuerdo con las dos variantes descritas.

30 Para la purificación del agua empleada en la neutralización según el estado de la técnica se necesita una columna adicional. En el caso del procedimiento de acuerdo con el invento esta columna resulta manifiestamente más pequeña o respectivamente se suprime por completo. Esto fundamenta otro progreso técnico.

35 En el caso de la primera variante de la separación de los compuestos de bajo punto de ebullición conforme al invento preferentemente metanol se efectúa en una primera columna conectada detrás del intercambiador de iones. Esta columna, en comparación con el procedimiento con neutralización puede resultar manifiestamente más pequeña, puesto que es reducida la cantidad de compuestos de bajo punto de ebullición que se han de separar. En una segunda columna conectada posteriormente tiene lugar entonces la purificación del isoforonitrilo. Los compuestos de alto punto de ebullición abandonan la columna por el sumidero, la isoforona para a través de la cabeza y el isoforonitrilo se obtiene lateralmente en estado puro.

40 En la segunda variante, la purificación de la mezcla de sustancias se lleva a cabo detrás del equipo intercambiador de iones en una columna conectada posteriormente, que se coloca sobre la cabeza o contiene un condensador parcial dentro de la columna. En tal caso la separación de los compuestos de bajo punto de ebullición de la isoforona así como de los compuestos de alto punto de ebullición, en solamente una columna conectada posteriormente detrás del intercambiador de iones. Para esto, la corriente de cabeza en la columna se puede condensar sólo parcialmente mediante un condensador parcial contenido, con el fin de separar la isoforona con respecto de
45 compuestos de bajo punto de ebullición, conforme al invento, preferentemente metanol. Los compuestos de alto punto de ebullición abandonan la columna por el sumidero y el isoforonitrilo se obtiene lateralmente en estado puro.

Ejemplos

1.

5 Con el fin de investigar la separación por adsorción de sodio a partir de isofofonanitrilo bruto se llevaron a cabo ensayos a escala de laboratorio. Para esto se utilizó una columna de vidrio de doble pared con un diámetro interno de 20 mm. Ésta se llenó con el intercambiador de iones, el isofofonanitrilo bruto se calentó previamente a 70°C a través de una bomba y se añadió por arriba sobre el intercambiador de iones, de manera tal que el isofofonanitrilo se transportó impulsado por la fuerza de la gravedad a través de la columna.

10 Para los ensayos se utilizó un isofofonanitrilo en bruto, que en lo esencial contenía isofofonanitrilo, isofofona, compuestos de bajo punto de ebullición, metanol y metanolato de sodio, procedente de una instalación de producción. Se ensayaron los siguientes intercambiadores de iones.

- Lewatit K2629 (Lanxess)
- PPC 100H (Purolite)
- PPC 150H (Purolite)
- Amberlyst 15 WET (DOW)

15 Todos los intercambiadores de iones escogidos poseen como grupos funcionales grupos de ácido sulfónico que habían sido aplicados sobre una matriz de poliestireno reticulada con divinilbenceno. La Figura 1 compara las curvas de penetración del sodio de los diferentes intercambiadores de sodio para un caudal volumétrico de isofofonanitrilo en bruto de 15 ml/min. En este caso la proporción ponderal de sodio en la salida desde el intercambiador de iones se aplica a través de la cantidad de isofofona en bruto utilizada. Junto a las curvas de penetración, la proporción ponderal de sodio en la alimentación al intercambiador de iones se representa como línea de trazos. Hasta el final de las mediciones se pudo intercambiar de esta manera sólo aproximadamente 25 % de los iones de hidrógeno activos. La primera concentración de iones de sodio registrada estaba situada después de solamente 220 ml con isofofonanitrilo purificado ya a 30 ppm, en este caso, no obstante, se habían intercambiado solamente un 3 % de los iones de hidrógeno.

25 2.

30 Esto se confirma también mediante la variación del caudal volumétrico en condiciones por lo demás iguales para el intercambiador de iones Lewatit K2629. En la Figura 2 se comparan los diferentes caudales volumétricos. De la Figura 3 se puede deducir que la curva de penetración se desplaza hacia volúmenes purificados mayores, cuanto más pequeño es el caudal volumétrico de isofofonanitrilo en bruto.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la separación de cationes a partir de una mezcla de productos de isofofonitrilo procedente de la preparación de isofoforona a partir de isofoforona y ácido cianhídrico en presencia de un catalizador que contiene cationes en fase homogénea, caracterizado porque la separación de los cationes del catalizador se efectúa mediante unos intercambiadores de cationes sin ninguna previa neutralización del catalizador.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la separación de los cationes se efectúa en un equipo intercambiador de iones, que está ejecutado en un solo escalón o en múltiples escalones.
3. Un procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la separación de los cationes se efectúa en un solo escalón en solamente un equipo intercambiador de iones.
- 10 4. Un procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones 2-3, caracterizado por que el tratamiento ulterior de la mezcla de productos se lleva a cabo detrás del equipo intercambiador de iones por separación de los compuestos de bajo punto de ebullición en una primera columna conectada detrás del intercambiador de iones y por subsiguiente purificación del isofofonitrilo en una segunda columna conectada posteriormente.
- 15 5. Un procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones 2-3, caracterizado por que por que el tratamiento ulterior de la mezcla de producto se lleva a cabo detrás del equipo intercambiador de iones en una columna conectada posteriormente que se coloca junto a la cabeza o dentro de la columna de un condensador parcial.
- 20 6. Un procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que se emplean unos intercambiadores de iones inmovilizados, que como grupos funcionales tienen grupos de ácido sulfónico, que habían sido aplicados sobre una matriz de poliestireno reticulada con divinilbenceno.
7. Un procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que como catalizador se emplean unos catalizadores solubles tomados del conjunto de los compuestos de metales alcalinos o alcalino-térreos de carácter básico.
- 25 8. Un procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que como catalizadores se emplean unos alcoholatos de metales alcalinos, particularmente el metanolato de sodio.
9. Un procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que se emplea una solución de metanolato de sodio al 20-35 % en peso, disuelto en metanol.

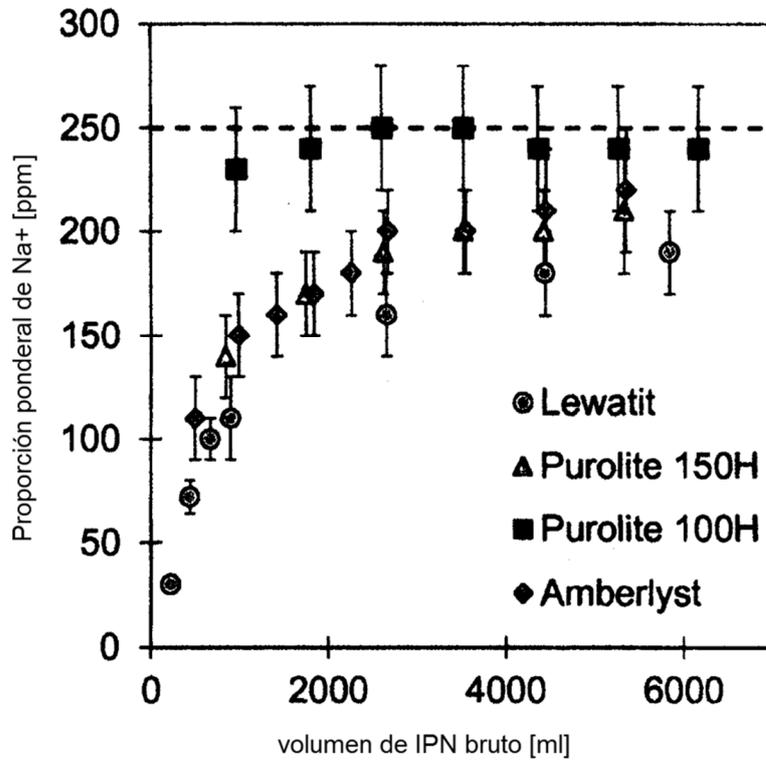


Figura 1. Curvas de penetración de los diferentes intercambiadores de iones. Línea de trazos: proporción de sodio en la alimentación.

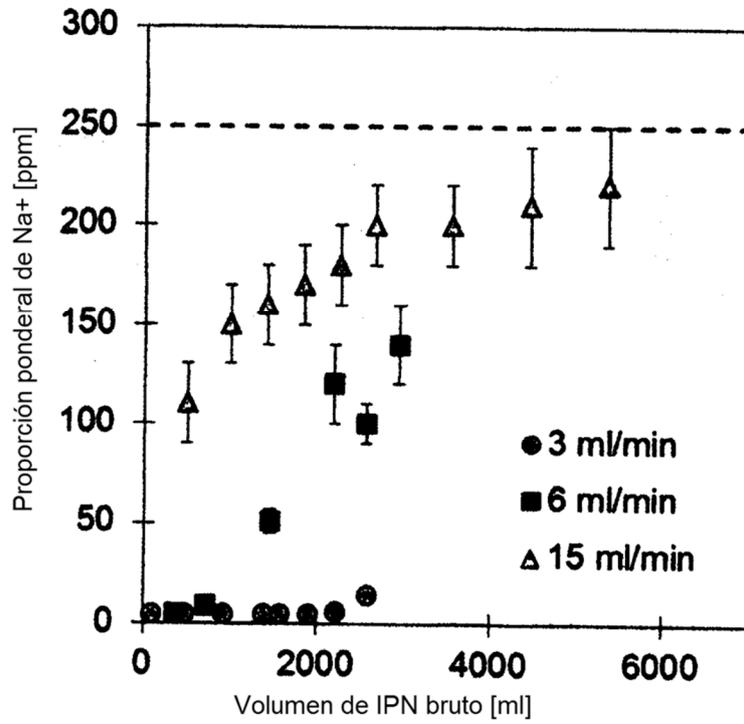


Figura 2. Curvas de penetración de Lewatit K2629 con diferentes caudales volumétricos de isofofonitrilo bruto. Línea de trazos: proporción de sodio en la alimentación.