

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 205**

51 Int. Cl.:

C07C 253/10 (2006.01)

C07C 253/34 (2006.01)

C07C 255/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2015 E 15196938 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 3173402**

54 Título: **Depuración fina de isoforonitrilo mediante cristalización por fusión**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.05.2018

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;
MÜLLER, ANJA;
CASSENS, JAN y
HENGSTERMANN, AXEL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 667 205 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

Depuración fina de isoforonitrilo mediante cristalización por fusión

5 La presente invención se refiere a la depuración fina de isoforonitrilo (IPN) mediante cristalización por fusión.

La transformación catalizada por bases de ácido cianhídrico (HCN) con cetonas cíclicas (o acíclicas) alfa, beta-insaturadas es una reacción conocida (Hydrocyanation of Conjugated Carbonyl Compounds, CAPÍTULO 3, Wataru Nagata y Mitsuru Yoshioka, Wiley 2005).

10 Por el documento EP 2 721 002 se conocen numerosos procedimientos para la producción de isoforonitrilo, véanse los documentos citados en el mismo.

15 El isoforonitrilo (IPN) se genera mediante la reacción de isoforona (IP) con ácido cianhídrico con ayuda de un catalizador. Preferiblemente se utiliza una catálisis por bases homogénea, para ello se utilizan alcoholatos alcalinos, en particular metanolato de sodio, como catalizador.

20 El documento US 5 011 968 A da a conocer un procedimiento para la producción de isoforonitrilo, en el que se hace reaccionar isoforona con cianuro de hidrógeno en presencia de un catalizador de hidróxido de amonio cuaternario. A este respecto, los restos de catalizador se eliminan mediante el paso de un gas inerte calentado y el cianuro sin reaccionar se elimina mediante acidificación y el paso de un gas inerte calentado.

25 El documento CN 102 199 109 A da a conocer un procedimiento para la producción de isoforonitrilo, en el que como catalizador se usa una resina de intercambio aniónico básica.

El documento CN 101 851 178 A da a conocer un procedimiento para la producción de isoforonitrilo, en el que se hacen reaccionar isoforona y cianuro de hidrógeno en presencia de un catalizador básico, a continuación se neutraliza con un ácido orgánico y se mezcla con un estabilizador y con un disolvente dado el caso acuoso.

30 El isoforonitrilo se produce mediante la reacción de cianuro de hidrógeno (HCN) e isoforona (IP) en presencia de metanolato de sodio como catalizador, tal como se describe en el documento EP 2649043. La mezcla de productos que se genera en esta reacción contiene además del producto isofonitrilo, los eductos sin reaccionar cianuro de hidrógeno e isoforona así como el catalizador, metanol y restos. Esta mezcla de productos se purifica en un proceso de múltiples etapas mediante destilación, obteniéndose de manera pura el isoforonitrilo en la última etapa. A este respecto, pueden alcanzarse purezas de al menos el 99,8% en peso. Este isoforonitrilo purificado se transforma en una reacción adicional para dar isoforonadamina. Sin embargo, las cantidades reducidas aún contenidas de impurezas en el isoforonitrilo purificado pueden perjudicar la vida útil del catalizador usado en la producción de isoforonadamina y reducir la estabilidad del color de la isoforonadamina.

40 El objetivo era mejorar el procesamiento de la mezcla de productos, que consiste en isofonitrilo, los eductos sin reaccionar cianuro de hidrógeno e isoforona así como el catalizador, metanol y restos.

45 Sorprendentemente se encontró que con una cristalización por fusión a continuación de la destilación puede aumentarse la pureza del isoforonitrilo y así pueden eliminarse las impurezas molestas.

El objeto de la invención es un procedimiento para la purificación de isoforonitrilo de la producción de isoforonitrilo a partir de isoforona y ácido cianhídrico en presencia de un catalizador, caracterizado porque la separación de las impurezas en el isoforonitrilo tiene lugar mediante una cristalización por fusión.

50 El procesamiento de la mezcla de productos, que consiste esencialmente en isofonitrilo, los eductos sin reaccionar cianuro de hidrógeno e isoforona así como el catalizador, metanol y restos, tiene lugar según la invención mediante cristalización por fusión, en la que se eliminan las impurezas en el isoforonitrilo, que no pudieron eliminarse en la destilación.

55 En la transformación operacional existe la posibilidad de realizar la cristalización del isoforonitrilo como cristalización en suspensión o como cristalización en capas.

60 En particular, la cristalización en capas es adecuada para el presente problema de separación. A este respecto, la cristalización en capas puede realizarse tanto en un funcionamiento estático como en un funcionamiento dinámico, prefiriéndose una combinación de ambas etapas de proceso.

65 Tras el final de la cristalización se evacúa el agua madre y se inicia un proceso de exudación. Este puede durar entre 1 minuto y 20 minutos. Tras evacuar la fracción de exudación puede fundirse el cristalizado y procesarse adicionalmente. La cristalización tiene lugar en una o preferiblemente en varias etapas, acumulándose en la variante de múltiples etapas el agua madre evacuada y la fracción de exudación así como el cristalizado en diferentes

recipientes de almacenamiento intermedio. Según la pureza deseada, el cristalizado se procesa de nuevo. Para aumentar el rendimiento se procesa de nuevo el agua madre así como la fracción de exudación.

5 Una construcción de aparatos preferida de una cristalización dinámica es el cristizador de película descendente, en el que la circulación de la mezcla de productos que debe purificarse, se deja caer por la pared de un tubo enfriado desde fuera y a este respecto empieza a cristalizar en la pared del tubo. La longitud del tubo puede ascender a este respecto a desde 2 m hasta 16 m. Además, para caudales mayores pueden usarse varios tubos como haz de tubos, ocupándose a través de un distribuidor en cada uno de los tubos de una aplicación uniforme de la película, que consiste en la mezcla de productos que debe purificarse.

10 Puede llevarse a cabo una cristalización estática en el cristizador de película descendente, también sin circulación, pero se realiza preferiblemente en un cristizador de placas.

15 Descripción de la forma de realización preferida para la purificación de isoforonanitrilo por medio de cristalización por fusión (variante 1)

20 En primer lugar se procesa la mezcla de productos, que consiste en isoforonanitrilo, los eductos sin reaccionar cianuro de hidrógeno e isoforona así como el catalizador, metanol y restos, mediante destilación en una primera columna, separándose completamente agua, los componentes de bajo punto de ebullición y metanol y más del 85% de la isoforona. En una primera variante se realiza una destilación al mismo tiempo para la separación del agua, condensándose la isoforona separada igualmente por medio de un condensador parcial y recirculándose a la reacción. La mezcla de IPN/IP que sale del sumidero se conduce a continuación al aparato de cristalización por fusión (Figura 1). A continuación se procede tras el final de la cristalización tal como se describió anteriormente.

25 Por consiguiente, el objeto de la invención es también un procedimiento para la purificación de isoforonanitrilo mediante cristalización por fusión, purificándose la mezcla de productos esencialmente de isoforonanitrilo, los eductos sin reaccionar cianuro de hidrógeno e isoforona así como el catalizador, metanol y restos, tal como sigue:

- 30 I. purificación de la mezcla de productos mediante una destilación
1. separando agua, los componentes de bajo punto de ebullición y metanol así como al menos el 85% de la isoforona en la cabeza de la columna, condensándose el porcentaje de isoforona por medio de un condensador parcial y recirculándose a la reacción,
 - 35 2. separando en el sumidero de la columna el isoforonanitrilo, y la cantidad restante de isoforona e impurezas (componentes de alto punto de ebullición);
- 40 II. la mezcla que se produce en el sumidero procedente de I.2. se suministra a una cristalización por fusión, separándose las impurezas y aislándose el isoforonanitrilo.

45 Descripción de la forma de realización preferida para la purificación de isoforonanitrilo por medio de cristalización por fusión (variante 2)

45 En primer lugar se procesa la mezcla de productos, que consiste en isoforonanitrilo, los eductos sin reaccionar cianuro de hidrógeno e isoforona así como el catalizador, metanol y restos, mediante destilación en una primera columna, separándose agua, los componentes de bajo punto de ebullición, metanol y parcialmente la isoforona, preferiblemente como máximo el 10%. A esto le sigue una destilación adicional del isoforonanitrilo obtenido del sumidero de la primera columna, contaminado con isoforona y componentes de alto punto de ebullición. La destilación en la segunda columna se usa a este respecto para la separación de isoforona pura en la cabeza de la columna, tomándose el isoforonanitrilo, contaminado con restos de isoforona (como máximo el 15% en peso) y componentes de alto punto de ebullición en el sumidero de la columna y suministrándose a una cristalización por fusión (Figura 2). A continuación se procede tras el final de la cristalización tal como se describió anteriormente.

50 Por consiguiente, el objeto de la invención es también un procedimiento para la purificación de isoforonanitrilo mediante cristalización por fusión, purificándose la corriente de productos del reactor de reacción para la producción de isoforonanitrilo esencialmente de isoforona, ácido cianhídrico y catalizador, isoforonanitrilo bruto, tal como sigue:

- 55 I. purificación de la corriente de productos mediante una primera destilación
- 60 a) separándose agua, los componentes de bajo punto de ebullición, metanol y parcialmente la isoforona, preferiblemente como máximo el 10%, en la cabeza de la columna,
 - y
 - 65 b) separándose en el sumidero de la columna isoforonanitrilo, y la cantidad restante de isoforona e impurezas (componentes de alto punto de ebullición);

- II. purificación de la corriente de productos procedente de I. b) en una segunda columna de destilación y separación del isoforonitrilo, la isoforona e impurezas procedentes del sumidero de la columna;
- 5 III. la mezcla que se produce en el sumidero procedente de II. se suministra a una cristalización por fusión, separándose las impurezas y aislándose el isoforonitrilo.

Ejemplos

10 Para estudiar este procedimiento de purificación se usó un cristizador de película descendente con un tubo de bajada de 2 m de longitud. El producto bruto transferido al cristizador se congela en un tubo de baja dispuesto verticalmente, enfriado desde fuera, en la pared del tubo. Las impurezas que quedan en el agua madre se evacúan a continuación y el cristalizado se funde y se evacúa como producto puro. Como etapa de purificación adicional se inició tras la cristalización una operación de exudación.

15 Como medio se extrajo isoforonitrilo bruto del proceso existente antes de la última etapa de purificación. Con ello se usó una mezcla de isoforonitrilo contaminada con restos. Esta mezcla se usó por un lado de manera pura y por otro lado con isoforona añadida artificialmente (contenido de isoforona total del 12,5% en peso).

20 Ejemplo 1 - Variante 1

Se cristalizó un isoforonitrilo bruto como alimentación con un modo de funcionamiento estático (medio de enfriamiento hasta 40°C), llenándose la cámara de cristalización con alimentación y realizándose a continuación una cristalización a partir del agua madre que se encuentra en el tubo de bajada. Tras evacuar el agua madre se inició un proceso de exudación a 67°C, para separar impurezas adicionales del cristalizado. Se sometieron a prueba las fracciones en cada caso y se determinó su porcentaje de isoforonitrilo. Los resultados pueden tomarse de la tabla 1, en este caso puede reconocerse que la pureza de isoforonitrilo puede aumentarse desde el 98,2 hasta el 99,3% en peso.

30 Tabla 1: Concentraciones de isoforonitrilo tras la cristalización estática en las fracciones individuales

| | | |
|----------------------------------|------|-----------|
| Concentración de alimentación | 98,2 | % en peso |
| Concentración en el agua madre | 97,2 | % en peso |
| Concentración en el cristalizado | 99,3 | % en peso |

Ejemplo 2 - Variante 2

35 Se estudió la purificación de una disolución de alimentación de isoforonitrilo bruto con un porcentaje de IP del 13,2% en peso. Para la cristalización se hizo funcionar dinámicamente el cristizador, recirculándose el agua madre en una circulación constante desde el sumidero del cristizador a través de un conducto ascendente a la cabeza del cristizador. El cristalizado se congeló a este respecto a partir del agua madre que recirculaba por el tubo de bajada como película (medio de enfriamiento hasta 40°C). Tras evacuar el agua madre se inició un proceso de exudación a 67°C, para separar impurezas adicionales del cristalizado. Se sometieron a prueba las fracciones en cada caso y se determinó su porcentaje de isoforonitrilo. Los resultados pueden tomarse de la tabla 2. También en este caso pudo conseguirse una mejora de la pureza, con lo que también pudo mostrarse que el isoforonitrilo puede separarse selectivamente de la isoforona con ayuda de la cristalización.

40 Tabla 2: Concentraciones de isoforonitrilo tras la cristalización dinámica en las fracciones individuales

| | | |
|----------------------------------|------|-----------|
| Concentración de alimentación | 85,9 | % en peso |
| Concentración en el agua madre | 83,1 | % en peso |
| Concentración en el cristalizado | 93,8 | % en peso |

45

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la purificación de isofofonanitrilo de la producción de isofofonanitrilo a partir de isofofona y ácido cianhídrico en presencia de un catalizador, caracterizado porque la separación de impurezas en el isofofonanitrilo tiene lugar mediante cristalización por fusión.
- 2.- Procedimiento para la purificación de isofofonanitrilo según la reivindicación 1, teniendo lugar la cristalización por fusión mediante cristalización en suspensión o mediante cristalización en capas.
- 10 3.- Procedimiento para la purificación de isofofonanitrilo según al menos una de las reivindicaciones anteriores, realizándose la cristalización por fusión como cristalización en capas en un funcionamiento estático o en un funcionamiento dinámico, o una combinación de ambas etapas de proceso.
- 15 4.- Procedimiento para la purificación de isofofonanitrilo según al menos una de las reivindicaciones anteriores, realizándose la cristalización por fusión en una etapa o en varias etapas.
- 20 5.- Procedimiento para la purificación de isofofonanitrilo según al menos una de las reivindicaciones anteriores, realizándose la cristalización por fusión en varias etapas, y acumulándose el agua madre evacuada y la fracción de exudación así como el cristalizado en diferentes recipientes de almacenamiento intermedio.
- 25 6.- Procedimiento para la purificación de isofofonanitrilo según al menos una de las reivindicaciones anteriores, realizándose la cristalización por fusión dinámica en al menos un cristalizador de película descendente.
- 7.- Procedimiento para la purificación de isofofonanitrilo según al menos una de las reivindicaciones anteriores, realizándose la cristalización por fusión estática en al menos un cristalizador de película descendente o en al menos un cristalizador de placas.
- 30 8.- Procedimiento para la purificación de isofofonanitrilo mediante cristalización por fusión según al menos una de las reivindicaciones anteriores, purificándose la mezcla de productos esencialmente de isofofonanitrilo, los eductos sin reaccionar cianuro de hidrógeno e isofofona así como el catalizador, metanol y restos, tal como sigue:
- I. purificación de la mezcla de productos mediante una destilación
- 35 1. separando agua, los componentes de bajo punto de ebullición y metanol así como al menos el 85% de la isofofona en la cabeza de la columna, condensándose el porcentaje de isofofona por medio de un condensador parcial y recirculándose a la reacción,
- 40 2. separando en el sumidero de la columna isofofonanitrilo, y la cantidad restante de isofofona e impurezas (componentes de alto punto de ebullición);
- II. la mezcla que se produce en el sumidero procedente de I.2. se recircula a una cristalización por fusión, aislándose las impurezas y aislándose el isofofonanitrilo.
- 45 9.- Procedimiento para la purificación de isofofonanitrilo mediante cristalización por fusión según al menos una de las reivindicaciones 1-7, purificándose la corriente de productos del reactor de reacción para la producción de isofofonanitrilo esencialmente de isofofona, ácido cianhídrico y catalizador, isofofonanitrilo bruto, tal como sigue:
- I. purificación de la corriente de productos mediante una primera destilación
- 50 a) separándose agua, los componentes de bajo punto de ebullición, metanol y parcialmente la isofofona, preferiblemente como máximo el 10%, en la cabeza de la columna,
- y
- 55 b) separándose en el sumidero de la columna isofofonanitrilo, y la cantidad restante de isofofona e impurezas (componentes de alto punto de ebullición);
- II. purificación de la corriente de productos procedente de I. b) en una segunda columna de destilación y separación del isofofonanitrilo, la isofofona e impurezas del sumidero de la columna;
- 60 III. la mezcla que se produce en el sumidero procedente de II. se suministra a una cristalización por fusión, separándose las impurezas y aislándose el isofofonanitrilo.

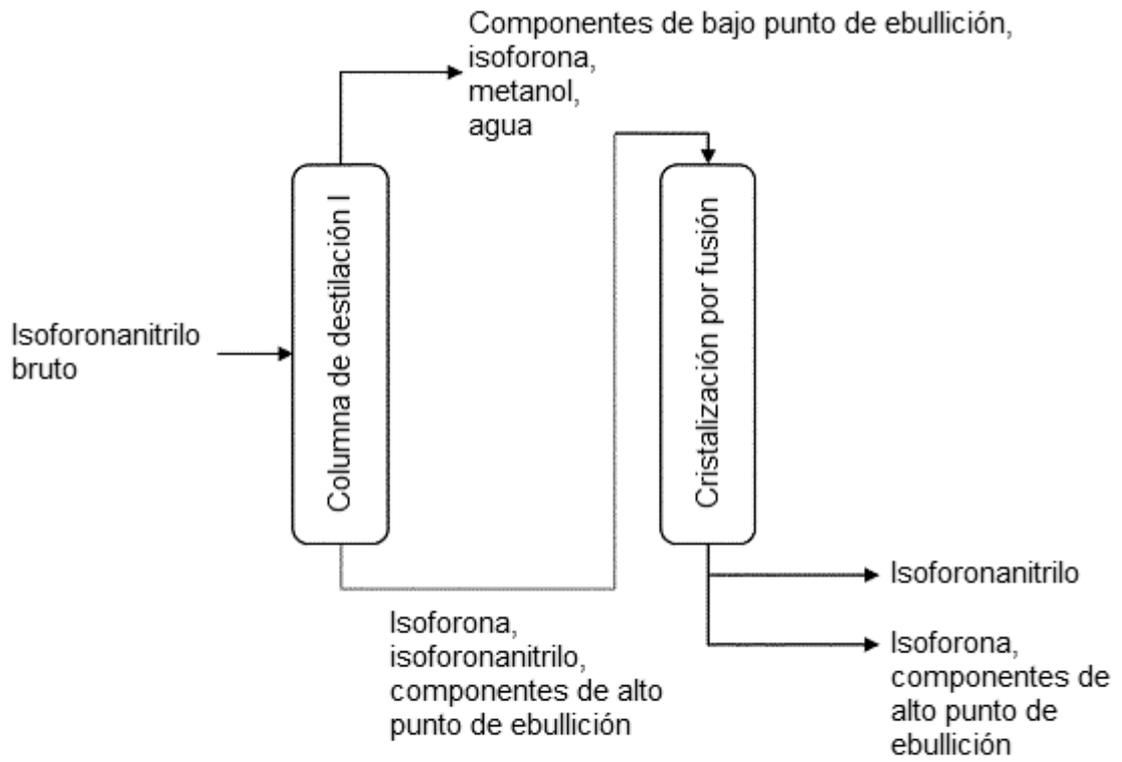


Figura 1: Representación esquemática de la última etapa de purificación con destilación y cristalización por fusión (variante 1)

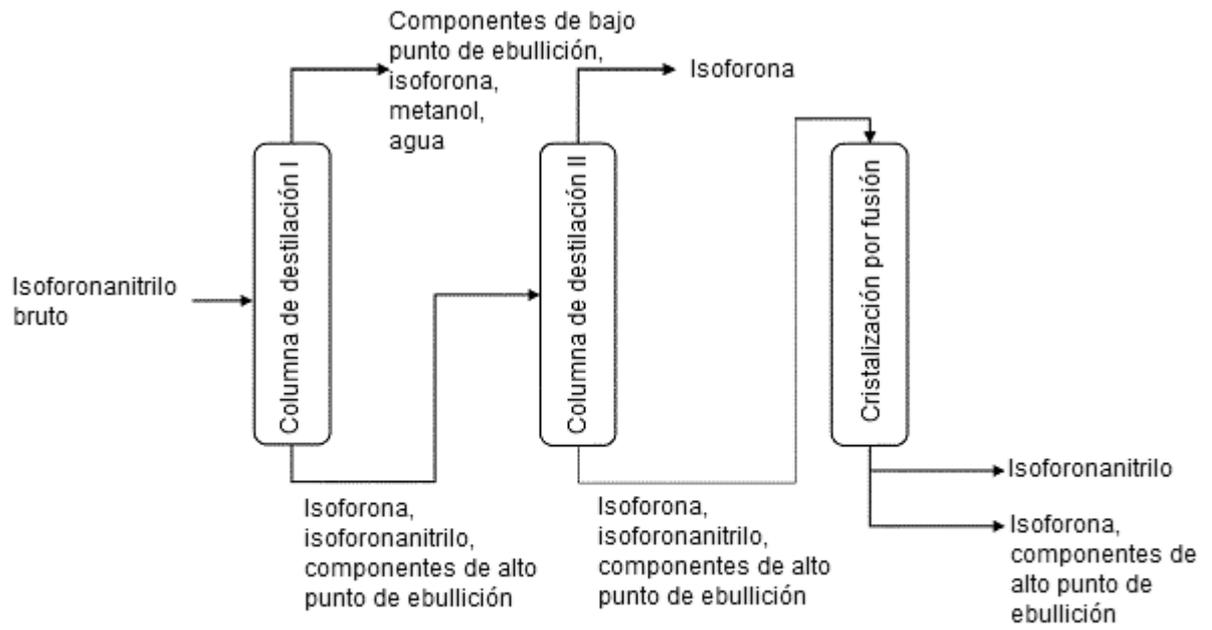


Figura 2: Representación esquemática de la última etapa de purificación con dos destilaciones y cristalización por fusión (variante 2)