

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 554**

51 Int. Cl.:

B01J 25/00 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

C07C 209/48 (2006.01)

C07C 211/09 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2016 E 16154364 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019 EP 3202493**

54 Título: **Procedimiento para la producción de trimetilhexametildiamina**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RITTSTEIGER, ANNE;
RÜFER, ALEXANDER MARTIN;
SCHNEIDER, SVEN;
RÖDER, STEFAN y
BERWEILER, MONIKA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 728 554 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).

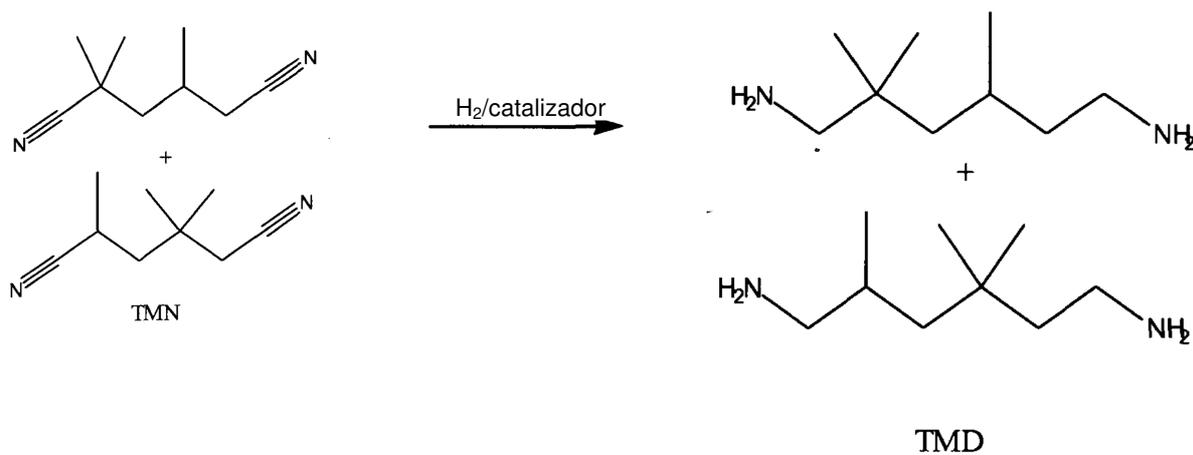
DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de trimetilhexametilendiamina

5 La invención se refiere a un procedimiento mejorado para la producción de trimetilhexametilendiamina, a continuación llamada TMD de manera abreviada, mediante hidrogenación de trimetilhexametilendinitrilo, a continuación llamado TMN de manera abreviada, en presencia de un catalizador heterogéneo.

TMD se emplea como endurecedor de resina epoxi, como componente de amina en poliamidas, así como componente de partida para diisocianato de trimetilhexametileno, que es a su vez componente de partida para sistemas de poliuretano por su parte.

TMD se produce industrialmente mediante hidrogenación de TMN:



10 Debido al proceso de producción de TMN, en la hidrogenación se obtiene una mezcla de 2,4,4-trimetilhexametilendinitrilo y 2,2,4-trimetilhexametilendinitrilo (proporción aproximadamente 60 : 40). Mediante hidrogenación se obtiene una correspondiente mezcla de isómeros de 2,4,4-trimetilhexametilendiamina y 2,2,4-trimetilhexametilendiamina.

15 En la química técnica se conocen catalizadores metálicos activados como catalizadores tipo Raney. Éstos se emplean predominantemente como catalizadores en polvo en un gran número de reacciones de hidrogenación. Los catalizadores de tipo Raney se producen a partir de una aleación constituida por al menos un componente metálico catalíticamente activo y al menos un componente de aleación lixiviable. Como componente catalíticamente activo se emplean principalmente níquel, cobalto, cobre y hierro. Como componente de aleación lixiviable se emplea predominantemente aluminio, pero también son apropiados cinc y silicio. La denominada aleación Raney se moltura
20 finamente en general, y a continuación se elimina parcial o completamente el componente lixiviable mediante lixiviación con álcalis, como por ejemplo hidróxido sódico.

Los catalizadores en polvo tienen el inconveniente de que se pueden emplear solo en procedimientos discontinuos. Por lo tanto, se describieron ya diversos procedimientos que posibilitan la producción de catalizadores de lecho fijo de metal activados. Tales catalizadores de lecho fijo según Raney son especialmente apropiados para la producción
25 técnica a gran escala de TMD, ya que posibilitan un control de proceso continuo.

En el documento DE 43 45 265 y el documento DE 43 35 360 se describen catalizadores de Raney a base de Ni, Co, Cu y Fe, que son apropiados para la hidrogenación de compuestos orgánicos. El inconveniente de los catalizadores consiste en que se debe añadir a los catalizadores polvo metálico como aglutinante, que presenta una menor actividad en comparación con el metal catalíticamente activo.

30 En el documento EP 880 996 se describe la producción de catalizadores de Raney moldeados, que se producen sin adición de agentes aglutinantes metálicos y se pueden emplear para la hidrogenación de nitrilos. Para la producción de estos catalizadores se mezcla una aleación de metal-aluminio presente como polvo con un polímero de peso molecular elevado, así como, en caso dado, promotores, y a continuación se moldea para dar cuerpos moldeados, por ejemplo mediante extrusión. Los cuerpos moldeados se calcinan a continuación a temperaturas de hasta 850°C.
35 El tratamiento térmico conduce a la descomposición controlada del polímero y a la formación de un catalizador de

lecho fijo con suficiente estabilidad mecánica. A continuación se efectúa la activación mediante lixiviación parcial o completa de aluminio por medio de hidróxido sódico.

5 Por el documento EP 2 114 859 es conocido un procedimiento para la producción de TMD a partir de TMN, en el que se emplea un cuerpo moldeado como catalizador tipo Raney para la hidrogenación. Este catalizador se produce mediante la pulverización de una suspensión constituida por al menos el polvo de aleación y al menos un disolvente sobre un material soporte. Opcionalmente, también se pueden añadir aglutinantes y promotores a la suspensión. El inconveniente es la producción costosa de catalizador a través de un procedimiento de varias etapas constituido por puesta a disposición y pulverización de la suspensión de aleación sobre un material soporte, secado, calcinación y activación. Otro inconveniente es la estabilidad mecánica, o bien la adherencia de la capa catalíticamente activa sobre la superficie del material soporte.

15 Es tarea de la presente invención desarrollar un procedimiento para la producción de TMD a partir de TMN, en el que se emplean catalizadores de hidrogenación según Raney, que se pueden producir mediante un procedimiento más sencillo que los catalizadores de lecho fijo, y a pesar de ello se obtienen selectividades de TMD iguales o mejores que con los procedimientos conocidos hasta la fecha, en los que se emplean catalizadores de hidrogenación según Raney. Sorprendentemente se descubrió que es posible una hidrogenación de TMN para dar TMD en un catalizador heterogéneo con una selectividad muy elevada.

Es objeto de la invención un procedimiento para la producción de trimetilhexametilendiamina mediante hidrogenación de mezclas que contienen trimetilhexametilendinitrilo en presencia de al menos amoníaco e hidrógeno y de un catalizador, en presencia o ausencia de disolventes, presentando el catalizador las siguientes propiedades:

20 I.

Tras la activación, el catalizador presenta en su totalidad la siguiente composición en porcentaje en peso (% en peso), sumándose las proporciones para dar un 100 % en peso, referido a los metales contenidos:

Cobalto:	55 a 95 % en peso
Aluminio:	5 a 45 % en peso
Cromo:	0 a 3 % en peso
Níquel:	0 a 7 % en peso

y
II.

25 El catalizador se presenta en forma de partículas irregulares como granulado, y presenta tamaños de partícula de 1 a 8 milímetros (mm) tras la activación.

Catalizador

30 El catalizador está constituido por una aleación metálica, estando activada la aleación metálica por bases en la superficie. A tal efecto se lixivia aluminio parcial o completamente a partir de la aleación. El grosor de capa de la capa activada sobre la superficie de partícula del catalizador asciende preferentemente a 50 hasta 1000 micrómetros (μm). No obstante, éste puede ser también mayor o menor. Por consiguiente, en la superficie se encuentra la composición de catalizador catalíticamente activa.

El catalizador según la invención se presenta como granulado en forma de partículas aisladas tras la activación.

35 Tras la activación, el catalizador según la invención presenta en su totalidad la siguiente composición en porcentaje en peso (% en peso), sumándose las proporciones para dar un 100 % en peso, referido a los metales contenidos:

1ª Variante

Cobalto:	55 a 95 % en peso
Aluminio:	5 a 45 % en peso
Cromo:	0 a 3 % en peso
Níquel:	0 a 7 % en peso

o

2ª Variante

Cobalto:	55 a 90 % en peso
Aluminio:	5 a 44,5 % en peso
Cromo:	0,5 a 5 % en peso

o

3ª Variante

Cobalto:	55 a 88 % en peso
Aluminio:	5 a 44,5 % en peso
Níquel:	0,5 a 7 % en peso

o

5 4ª Variante

Cobalto:	55 a 85 % en peso
Aluminio:	5 a 43,5 % en peso
Cromo:	0,5 a 3 % en peso
Níquel:	1 a 7 % en peso

5ª Variante

Cobalto:	57 a 84 % en peso
Aluminio:	10 a 40 % en peso
Cromo:	1 a 2 % en peso
Níquel:	2 a 4 % en peso

10 Totalidad significa que en la composición no se diferencia entre el contenido de metales en la superficie y en la capa activada, y en el núcleo de las partículas de catalizador, sino que se suma todo en conjunto y se calcula.

El catalizador se presenta en forma de partículas irregulares, es decir, como granulado.

Tras la activación, el catalizador según la invención presenta adicionalmente los siguientes tamaños de partícula: el catalizador, es decir, las partículas de granulado, puede presentar en general tamaños de partícula de 1 a 8 milímetros (mm).

15 En una primera variante de la invención, los tamaños de partícula de catalizador, es decir, las partículas de granulado, varían de 2,5 a 6 milímetros (mm).

En una segunda variante de la invención, los tamaños de partícula de catalizador, es decir, las partículas de granulado, varían de 3 a 7 milímetros (mm).

20 En una tercera variante de la invención, los tamaños de partícula de catalizador, es decir, las partículas de granulado, varían de 2 a 5 milímetros (mm).

Los tamaños de partícula indicados pueden presentar también una distribución estadística dentro de los intervalos. En este caso corresponden a la invención distribuciones limitadas como también distribuciones anchas.

25 La determinación de los tamaños de partícula se describe en la norma DIN ISO 9276-1 (septiembre 2004) y 9276-2 (febrero 2006) y 9276-4 (febrero 2006) y 9276-6 (enero 2012). Además se encuentran datos exactos de la definición de tamaños de partículas, de la distribución de tamaños de partícula y de la medición de tamaños de partícula en HORIBA® Scientific, A GUIDEBOOK TO PARTICLE SIZE ANALYSIS, 2012, de HORIBA® Instruments, Inc, Irvine, USA.

Según la invención, se puede determinar la distribución de tamaños de partícula y la medición de tamaños de partícula mediante procedimientos láser (ISO 13320, 2012), procedimientos lumínicos o procedimientos de imagen.

5 El catalizador según la invención se obtiene preferentemente mediante tamizado de los granulados producidos. En este caso se producen las denominadas fracciones de tamizado. En este caso se pueden mezclar fracciones de tamizado individuales, o se obtiene un catalizador mediante tamizado sencillo o reiterado. Los catalizadores producidos de este modo presentan una distribución estadística en los tamaños de partícula, habitualmente en forma de una distribución de Gaus. Son posibles distribuciones simétricas, pero también asimétricas.

10 En una cuarta variante preferente de la invención varían los tamaños de partícula de catalizador, es decir, las partículas de granulado con una distribución estadística entre 2,5 y 5,5 milímetros (mm), y pudiéndose situar hasta un 10 % de partículas por encima del citado límite superior y hasta un 10 % de partículas por debajo del citado límite inferior.

15 En una quinta variante preferente de la invención varían los tamaños de partícula de catalizador, es decir, las partículas de granulado con una distribución estadística entre 3,5 y 6,5 milímetros (mm), y pudiéndose situar hasta un 10 % de partículas por encima del citado límite superior y hasta un 10 % de partículas por debajo del citado límite inferior.

En una sexta variante preferente de la invención varían los tamaños de partícula de catalizador, es decir, las partículas de granulado con una distribución estadística entre 2 y 5 milímetros (mm), y pudiéndose situar hasta un 10 % de partículas por encima del citado límite superior y hasta un 10 % de partículas por debajo del citado límite inferior.

20 En una séptima variante preferente de la invención varían los tamaños de partícula de catalizador, es decir, las partículas de granulado con una distribución estadística entre 3 y 7 milímetros (mm), y pudiéndose situar hasta un 10 % de partículas por encima del citado límite superior y hasta un 10 % de partículas por debajo del citado límite inferior.

25 Se describen métodos apropiados y descripciones del análisis granulométrico en: DIN 66165-1:1987-04 análisis de tamaños de partícula; análisis granulométrico; fundamentos, y en la norma DIN 66165-2:1987-04 análisis de tamaños de partícula; análisis granulométrico; realización.

Paul Schmidt, Rolf Körber, Matthias Coppers: *Sieben und Siebmaschinen: Grundlagen und Anwendung*. Editorial Wiley-VCH, 2003, ISBN 9783527302079, capítulo 4.4: tamizado analítico.

Jörg Hoffmann: *Handbuch der Messtechnik*. Editorial Hanser, 2007, ISBN 978-3-446-40750-3, capítulo 3.12.16.2.1.

30 De modo especialmente preferente, tras la activación, el catalizador según la invención presenta en su totalidad la siguiente composición en porcentaje en peso (% en peso), sumándose las proporciones para dar un 100 % en peso, referido a los metales contenidos:

Cobalto:	57 a 84 % en peso
Aluminio:	10 a 40 % en peso
Cromo:	1 a 2 % en peso
Níquel:	2 a 4 % en peso

y con

35 tamaños de partícula de catalizador, es decir, las partículas de granulado con una distribución estadística entre 2,5 y 5,5 milímetros (mm),

o

tamaños de partícula de catalizador, es decir, las partículas de granulado con una distribución estadística entre 3,5 y 6,5 milímetros (mm),

o

tamaños de partícula de catalizador, es decir, las partículas de granulado con una distribución estadística entre 2 y 5 milímetros (mm),

o

5 tamaños de partícula de catalizador, es decir, las partículas de granulado con una distribución estadística entre 3 y 7 milímetros (mm),

y pudiéndose situar hasta un 10 % de partículas por encima del citado límite superior y hasta un 10 % de partículas por debajo del citado límite inferior.

Método general para la producción del catalizador:

a) Producción de la aleación

10 La producción de la aleación se efectúa térmicamente, por ejemplo en un horno de inducción. En este caso se funden los metales y se obtiene una aleación. La fusión acabada se cuela para la elaboración posterior, por ejemplo para dar barras.

b) Producción de granulados

15 La aleación se elabora en aparatos apropiados para dar granulados, por ejemplo se desmenuza previamente a través de una trituradora de mandíbula y se moltura adicionalmente a través de un molino de cilindros. A través de un paso de tamizado se obtiene la distribución de tamaños deseada de los granulados mediante la selección de los correspondientes tamices (por ejemplo 3 a 7 mm).

c) Activación del catalizador

20 La activación del catalizador se efectúa en instalaciones apropiadas. En este caso se pueden emplear bases orgánicas o inorgánicas. Preferentemente se emplea una lejía (por ejemplo hidróxido sódico), eluyéndose una parte de aluminio a partir de la aleación, bajo formación de hidrógeno e hidróxido de aluminio, mediante un proceso exotérmico. La concentración de la lejía se puede situar entre 5 y 30 % en peso y la temperatura de reacción entre 50 y 120°C. El grado de activación se determina a través de la temperatura y el tiempo de reacción. El tiempo de reacción requerido para un determinado grado de activación es directamente dependiente de las condiciones de
25 reacción seleccionadas en este caso. Tras la activación, el catalizador se lava con agua y a continuación se almacena bajo agua. Mediante la correspondiente selección de cantidades de metales se pueden producir análogamente otras composiciones.

El catalizador se produce preferentemente en el orden descrito. No obstante, la activación del catalizador se puede efectuar también antes de la producción de los granulados.

30 Para el aumento de la actividad, selectividad y/o vida útil, los catalizadores pueden contener adicionalmente metales de dopaje u otros agentes de modificación. Son metales de dopaje típicos, por ejemplo, Mo, Fe, Ag, V, Ga, In, Bi, Ti, Zr y Mn, así como las tierras raras, por separado o en mezclas. Son agentes de modificación típicos, por ejemplo, aquellos con los que se puede influir sobre las propiedades ácido-base de los catalizadores, preferentemente metales alcalinos y alcalinotérreos, o bien sus compuestos, preferentemente compuestos de Mg y Li. Para el caso
35 de que estén contenidos tales compuestos en una cantidad de un máximo de aproximadamente un 5 % en peso, la proporción de metal Co y Al citado anteriormente, así como Cr y Ni, se reduce correspondientemente en el catalizador, sumándose las proporciones de Co y Al, así como en caso dado Cr y Ni, tras la activación, para dar al menos un 95 % en peso, referido a los metales contenidos.

40 El procedimiento para la producción de TMD según la invención se puede realizar de manera discontinua o continua. La hidrogenación se realiza preferentemente de manera continua en reactores de lecho fijo, que se pueden accionar en régimen de goteo o inundación. Son tipos de reactores, por ejemplo, hornos verticales, reactores de hordas o reactores de haz de tubos. También es posible conectar en serie varios reactores de lecho fijo para la hidrogenación, accionándose cada uno de los reactores opcionalmente en régimen de lecho de goteo y de inundación. La hidrogenación se efectúa habitualmente a temperaturas entre 20 y 150°C, preferentemente entre 40 y 130°C, y
45 presiones de 0,3 a 50 MPa, preferentemente 5 a 30 MPa. Para el control del desarrollo de temperatura en el reactor y en especial para la limitación de la temperatura máxima son apropiados diversos métodos conocidos por el especialista. De este modo se puede trabajar, por ejemplo, completamente sin refrigeración de reactor adicional, absorbiendo el medio de reacción la energía que se libera y extrayendo ésta de este modo del reactor por

convección. Además son apropiados, por ejemplo, reactores de hordas con refrigeración intermedia, el empleo de circuitos de hidrógeno con refrigeración de gas, la recirculación de una parte del producto refrigerado (reactor de circulación), y el empleo de circuitos refrigerantes externos, en especial en reactores de haz de tubos.

5 El hidrógeno necesario para la hidrogenación se puede alimentar al reactor en exceso, a modo de ejemplo con hasta 10.000 equivalentes molares, o solo en una cantidad tal que el hidrógeno consumido mediante reacción, así como la parte de hidrógeno que abandona el reactor disuelto en la corriente de producto, se conduce posteriormente. En el caso de régimen continuo se puede alimentar el hidrógeno en corriente paralela o en contracorriente.

10 En una forma de realización preferente, la hidrogenación de TMN para dar TMD se efectúa en los catalizadores a emplear según la invención en amoniaco líquido como disolvente. Por mol de TMN se emplean entre 1 y 500 moles, preferentemente 5 y 200 moles, de modo especialmente preferente entre 5 y 100 moles de amoniaco.

15 Aunque la hidrogenación de TMN para dar TMD en presencia de amoniaco se realiza preferentemente sin adición de otros disolventes, también se puede trabajar en presencia de disolventes adicionales. Son apropiados alcoholes polivalentes con 1 a 4 átomos de C, en especial metanol, así como éteres, especialmente THF, MTBE y dioxano. La ventaja esencial en el caso de empleo de un disolvente adicional o de mezclas de disolventes consiste en que la hidrogenación se puede llevar a cabo a presiones menores que si se emplea amoniaco como único disolvente.

20 El volumen necesario de catalizadores a emplear según la invención se ajusta a la presión de operación, a la temperatura, a la concentración y al valor LHSV (liquid hourly space velocity), dependiente de la actividad de catalizador, que se debe cumplir para garantizar una hidrogenación lo más completa posible de TMN empleado. El valor LHSV en el empleo de la mezcla de TMN, amoniaco e hidrógeno a emplear preferentemente se sitúa entre 0,5 y 4 m³ de mezcla de TMN-amoniaco por m³ de catalizador y hora, preferentemente entre 1 y 3 m³/(m³ * h).

La mezcla de reacción que abandona el reactor de hidrogenación se elabora de modo conocido en sí. Esta elaboración comprende habitualmente separación de amoniaco, del disolvente o mezclas de disolvente y amoniaco, si está presente disolvente, así como aislamiento de TMD. El amoniaco separado, y en caso dado otros disolventes separados, se devuelven al proceso completamente, o de manera opcional tras esclusado de una corriente parcial.

25 La mezcla de reacción que abandona la hidrogenación se purifica posteriormente con los métodos habituales para obtener una TMD con la calidad deseada. En este caso se pueden emplear todos los métodos de separación comunes, como por ejemplo destilación, evaporación por descompresión, cristalización, extracción, sorción, permeación, separación de fases o combinaciones de las citadas. La purificación se puede realizar continuamente, por cargas, en una o varias etapas, en vacío o bajo presión. La purificación mediante destilación bajo presión y/o en vacío se obtiene preferentemente en varios pasos. A tal efecto se puede emplear cualquier columna de destilación con y sin elementos de inserción, por ejemplo desflemadores, paredes separadoras, elementos de inserción desordenados o apilamientos, elementos de inserción ordenados o empaquetaduras, platos con o sin circulación forzada.

35 Además de los componentes citados anteriormente, la mezcla a alimentar al reactor de hidrogenación puede contener adicionalmente fracciones de punto de ebullición más elevado o más reducido que el de TMD, que se obtienen en la purificación por destilación de la mezcla de reacción. Tales fracciones pueden contener, además de restos de TMD, también aquellos productos secundarios a partir de los cuales se forma de nuevo TMD bajo condiciones de reacción. Es especialmente ventajoso devolver fracciones que contienen TMN o aminonitrilo no transformado completamente.

40 Es preferente, pero no obligatorio que los catalizadores de hidrogenación a emplear según la invención se acondicionen en primer lugar con amoniaco antes de su empleo en la hidrogenación. A tal efecto, los catalizadores se ponen en contacto con amoniaco o con mezclas de amoniaco y uno o varios disolventes.

45 Independientemente de que el procedimiento según la invención se lleve a cabo o no en una forma de realización preferente, en la reacción de una mezcla de TMN, amoniaco, hidrógeno, y en caso dado disolvente, se puede añadir aún una o varias bases de hidróxido. La adición de bases de hidróxido puede aumentar el rendimiento en TMD mediante reducción de la formación de productos secundarios. Son bases de hidróxido apropiadas, a modo de ejemplo, hidróxidos alcalinos o hidróxidos alcalinotérreos. Son bases de hidróxido especialmente preferentes hidróxidos amónicos cuaternarios de la fórmula general (R¹R²R³R⁴N)OH, pudiendo R¹ a R⁴ ser iguales o diferentes y representar restos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Son ejemplos hidróxido de tetrametil-, tetraetil-, tetra-n-propil- y tetra-n-butilamonio. Son concentraciones apropiadas 0,01 a 100 mmoles, preferentemente 0,05 a 20 mmoles de un hidróxido de tetraalquilamonio por mol de TMN.

También es posible emplear uno o varios cocatalizadores en el procedimiento según la invención. Son cocatalizadores apropiados sales de cobalto, níquel, lantano, cerio o itrio, preferentemente sales de cobalto y níquel.

5 También es objeto de la invención el empleo de un catalizador para la producción de trimetilhexametilendiamina mediante hidrogenación de mezclas que contienen trimetilhexametilendinitrilo en presencia de al menos amoniaco e hidrógeno, presentando el catalizador las siguientes propiedades:

I.

Tras la activación, el catalizador presenta en su totalidad la siguiente composición en porcentaje en peso (% en peso), sumándose las proporciones para dar un 100 % en peso, referido a los metales contenidos:

Cobalto:	55 a 95 % en peso
Aluminio:	5 a 45 % en peso
Cromo:	0 a 3 % en peso
Níquel:	0 a 7 % en peso

o

Cobalto:	55 a 90 % en peso
Aluminio:	5 a 44,5 % en peso
Cromo:	0,5 a 5 % en peso

10 o

Cobalto:	55 a 88 % en peso
Aluminio:	5 a 44,5 % en peso
Níquel:	0,5 a 7 % en peso

o

Cobalto:	55 a 85 % en peso
Aluminio:	5 a 43,5 % en peso
Cromo:	0,5 a 3 % en peso
Níquel:	1 a 7 % en peso

o

Cobalto:	57 a 84 % en peso
Aluminio:	10 a 40 % en peso
Cromo:	1 a 2 % en peso
Níquel:	2 a 4 % en peso

y

II.

15 El catalizador se presenta en forma de partículas irregulares como granulado, y presenta tamaños de partícula de 1 a 8 milímetros (mm) tras la activación.

Ejemplos

Ejemplo 1: producción del catalizador según la invención

20 a) Producción de la aleación

La producción de la aleación se efectuó en un horno de inducción. En este caso se fundieron los metales a 1500°C en las cantidades correspondientes. La fusión acabada se coló para la elaboración posterior para dar barras.

b) Producción de los granulados

Las barras de aleación se desmenuzaron previamente a través de una trituradora de mandíbula y se molturaron posteriormente a través de un molino de cilindros. Mediante un paso de tamizado se obtuvo la distribución de tamaños de granulado deseada mediante la selección de los correspondientes tamices.

c) Activación de catalizador

- 5 La activación de catalizador se efectuó en un aparato de laboratorio de vidrio estándar, por ejemplo un vaso. Se añadió bajo agitación una lejía acuosa (por ejemplo hidróxido sódico) a los granulados. Los granulados se encontraban en una cesta de catalizador durante la activación. Mediante el proceso exotérmico de activación, una parte de aluminio se eluye a partir de la aleación bajo formación de hidrógeno y lejía de aluminato sódico. La concentración de la lejía empleada se situaba en un 20 % en peso, y la temperatura de reacción en 90°C. El grado de activación se determinó a través del tiempo de reacción. Tras la activación se lavó el catalizador con agua, y a continuación se almacenó bajo agua. Tras la activación, el catalizador empleado presenta en su totalidad la siguiente composición en porcentaje en peso (% en peso), sumándose las proporciones para dar un 100 % en peso, referido a los metales contenidos:

Cobalto:	75,9 % en peso
Aluminio:	20,0 % en peso
Cromo:	1,5 % en peso
Níquel:	2,6 % en peso

- 15 Se empleó una fracción de tamizado con tamaños de partícula de catalizador, es decir, de granulados, con una distribución estadística entre 2,0 y 5,0 milímetros (mm), y pudiéndose situar hasta un 10 % de partículas por encima del citado límite superior y hasta un 10 % de partículas por debajo del citado límite inferior.

Ejemplo 2: hidrogenación de TMN

- 20 Para la hidrogenación de TMN para dar TMD se empleó un autoclave de cargas de 2 l con cesta de catalizador incorporada. Ésta se cargó con 150 ml de catalizador de hidrogenado a analizar. Para el acondicionamiento del catalizador se cargó el reactor, incluyendo cesta de catalizador incorporada, con 1 l de amoníaco líquido, y se agitó durante 20 h a aproximadamente 20°C. Tras la descarga de la disolución se añadieron al reactor 700 g de disolución constituida por un 15 % en peso de IPN en amoníaco, y se calentó la disolución de reacción a temperatura ambiente a través de una calefacción externa. Mediante la adición de hidrógeno se definió el punto de partida de la hidrogenación. La presión en el autoclave se ajustó en este caso a 250 bar, y se realizó el ensayo hasta conversión completa respectiva, referida a TMN. La composición del producto final se determinó por medio de cromatografía de gases.

El educto TMN empleado presentaba una pureza de 96,6 %. La selectividad de TMD indicada en la valoración se calculó como sigue:

$$Selectividad (TMD) = \frac{Rendimiento (TMD)}{Pureza (TMN)} * 100 \%$$

- 30 Los resultados de la serie de ensayos para la hidrogenación de TMN con el catalizador según la invención se reúnen en la Tabla 1. Se obtuvo conversión completa respecto a TMN.

Tabla 1: catalizador según la invención:

Condiciones de reacción	80°C, 250 bar	120°C, 250 bar
Tiempo de reacción	2 h	1 h
Selectividad de TMD	99,6 %	97,7 %

- 35 Como catalizador comparativo se empleó un catalizador de cobalto comercial, soportado (cuerpo moldeado tableteado con diámetro 3 mm). Los resultados de la serie de ensayos de hidrogenación de TMN con el catalizador comparativo se reúnen en la Tabla 2. Se obtuvo conversión completa respecto a TMN.

Tabla 2: catalizador comparativo:

Condiciones de reacción	80°C, 250 bar	120°C, 250 bar
Tiempo de reacción	4 h	2 h
Selectividad de TMD	99,2 %	94,6 %

Los resultados muestran una actividad y una selectividad del catalizador según la invención más elevada para la hidrogenación de TMN para la producción de TMD.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de trimetilhexametilendiamina mediante hidrogenación de mezclas que contienen trimetilhexametilendinitrilo en presencia de al menos amoníaco e hidrógeno y de un catalizador, en presencia o ausencia de disolventes, presentando el catalizador las siguientes propiedades:

5 I.

Tras la activación, el catalizador presenta en su totalidad la siguiente composición en porcentaje en peso (% en peso), sumándose las proporciones para dar un 100 % en peso, referido a los metales contenidos:

Cobalto:	55 a 95 % en peso
Aluminio:	5 a 45 % en peso
Cromo:	0 a 3 % en peso
Níquel:	0 a 7 % en peso

y
II.

10 El catalizador se presenta en forma de partículas irregulares como granulado, y presenta tamaños de partícula de 1 a 8 milímetros (mm) tras la activación.

2.- Procedimiento para la producción de trimetilhexametilendiamina según la reivindicación 1, caracterizado por que

I.

15 Tras la activación, el catalizador según la invención presenta en su totalidad la siguiente composición en porcentaje en peso (% en peso), sumándose las proporciones para dar un 100 % en peso, referido a los metales contenidos:

Cobalto:	55 a 90 % en peso
Aluminio:	5 a 44,5 % en peso
Cromo:	0,5 a 5 % en peso

3.- Procedimiento para la producción de trimetilhexametilendiamina según la reivindicación 1, caracterizado por que

I.

20 Tras la activación, el catalizador según la invención presenta en su totalidad la siguiente composición en porcentaje en peso (% en peso), sumándose las proporciones para dar un 100 % en peso, referido a los metales contenidos:

Cobalto:	55 a 88 % en peso
Aluminio:	5 a 44,5 % en peso
Níquel:	0,5 a 7 % en peso

4.- Procedimiento para la producción de trimetilhexametilendiamina según la reivindicación 1, caracterizado por que

I.

Tras la activación, el catalizador según la invención presenta en su totalidad la siguiente composición en porcentaje en peso (% en peso), sumándose las proporciones para dar un 100 % en peso, referido a los metales contenidos:

Cobalto:	55 a 85 % en peso
Aluminio:	5 a 43,5 % en peso
Cromo:	0,5 a 3 % en peso
Níquel:	1 a 7 % en peso

5.- Procedimiento para la producción de trimetilhexametilendiamina según la reivindicación 1, caracterizado por que
I.

Tras la activación, el catalizador según la invención presenta en su totalidad la siguiente composición en porcentaje en peso (% en peso), sumándose las proporciones para dar un 100 % en peso, referido a los metales contenidos:

Cobalto:	57 a 84 % en peso
Aluminio:	10 a 40 % en peso
Cromo:	1 a 2 % en peso
Níquel:	2 a 4 % en peso

5 6.- Procedimiento para la producción de trimetilhexametilendiamina según al menos una de las reivindicaciones precedentes 1-5, caracterizado por que

los tamaños de partícula de catalizador, es decir, las partículas de granulado, varían de 2,5 a 6 milímetros (mm), o

los tamaños de partícula de catalizador, es decir, las partículas de granulado, varían de 3 a 7 milímetros (mm), o

10 los tamaños de partícula de catalizador, es decir, las partículas de granulado, varían de 2 a 5 milímetros (mm).

7.- Procedimiento para la producción de trimetilhexametilendiamina según al menos una de las reivindicaciones precedentes 1 – 6, caracterizado por que el catalizador se obtiene mediante tamizado de los granulados producidos.

8.- Procedimiento para la producción de trimetilhexametilendiamina según la reivindicación 7, caracterizado por que el catalizador se obtiene mediante tamizado de los granulados producidos, y

15 los tamaños de partícula de catalizador, es decir, las partículas de granulado con una distribución estadística, se sitúa entre 2,5 y 5,5 milímetros (mm), o

los tamaños de partícula de catalizador, es decir, las partículas de granulado con una distribución estadística, se sitúa entre 3,5 y 6,5 milímetros (mm), o

20 los tamaños de partícula de catalizador, es decir, las partículas de granulado con una distribución estadística, se sitúa entre 2 y 5 milímetros (mm), o

los tamaños de partícula de catalizador, es decir, las partículas de granulado con una distribución estadística, se sitúa entre 3 y 7 milímetros (mm),

y pudiéndose situar hasta un 10 % de partículas por encima del citado límite superior y hasta un 10 % de partículas por debajo del citado límite inferior.

25 9.- Procedimiento para la producción de trimetilhexametilendiamina según la reivindicación 1 o según al menos una de las reivindicaciones 6-8 precedentes, caracterizado por que, tras la activación, el catalizador presenta en su totalidad la siguiente composición en porcentaje en peso (% en peso), sumándose las proporciones para dar un 100 % en peso, referido a los metales contenidos:

Cobalto:	57 a 84 % en peso
Aluminio:	10 a 40 % en peso
Cromo:	1 a 2 % en peso
Níquel:	2 a 4 % en peso

30 y con tamaños de partícula de catalizador, es decir, las partículas de granulado con una distribución estadística entre 2,5 y 5,5 milímetros (mm), o

ES 2 728 554 T3

tamaños de partícula de catalizador, es decir, las partículas de granulado con una distribución estadística entre 3,5 y 6,5 milímetros (mm), o

tamaños de partícula de catalizador, es decir, las partículas de granulado con una distribución estadística entre 2 y 5 milímetros (mm), o

5 tamaños de partícula de catalizador, es decir, las partículas de granulado con una distribución estadística entre 3 y 7 milímetros (mm),

y pudiéndose situar hasta un 10 % de partículas por encima del citado límite superior y hasta un 10 % de partículas por debajo del citado límite inferior.

10 10.- Procedimiento para la producción de trimetilhexametilendiamina según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que los catalizadores contienen adicionalmente metales de dopaje, seleccionados preferentemente a partir de Mo, Fe, Ag, V, Ga, In, Bi, Ti, Zr y Mn, así como las tierras raras.

11.- Procedimiento para la producción de trimetilhexametilendiamina según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que los catalizadores contienen agentes de modificación, preferentemente metales alcalinos y alcalinotérreos, o bien sus compuestos, preferentemente compuestos de Mg y Li.

15 12.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se procede por cargas o continuamente, o en una etapa o varias etapas.

13.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la hidrogenación se realiza continuamente en reactores de lecho fijo, que se accionan en régimen de goteo o inundación.

20 14.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la hidrogenación se realiza a temperaturas entre 20 y 150°C, preferentemente entre 40 y 130°C, y presiones de 0,3 a 50 MPa, preferentemente 5 a 30 MPa.

15.- Empleo de un catalizador para la producción de trimetilhexametilendiamina mediante hidrogenación de mezclas que contienen trimetilhexametilendinitrilo en presencia de al menos amoníaco e hidrógeno, presentando el catalizador las siguientes propiedades:

25 I.

Tras la activación, el catalizador presenta en su totalidad la siguiente composición en porcentaje en peso (% en peso), sumándose las proporciones para dar un 100 % en peso, referido a los metales contenidos:

Cobalto:	55 a 95 % en peso
Aluminio:	5 a 45 % en peso
Cromo:	0 a 3 % en peso
Níquel:	0 a 7 % en peso

o

Cobalto:	55 a 90 % en peso
Aluminio:	5 a 44,5 % en peso
Cromo:	0,5 a 5 % en peso

o

Cobalto:	55 a 88 % en peso
Aluminio:	5 a 44,5 % en peso
Níquel:	0,5 a 7 % en peso

30 o

Cobalto:	55 a 85 % en peso
Aluminio:	5 a 43,5 % en peso
Cromo:	0,5 a 3 % en peso
Níquel:	1 a 7 % en peso

o

ES 2 728 554 T3

Cobalto:	57 a 84 % en peso
Aluminio:	10 a 40 % en peso
Cromo:	1 a 2 % en peso
Níquel:	2 a 4 % en peso

y
II.

- 5 El catalizador se presenta en forma de partículas irregulares como granulado, y presenta tamaños de partícula de 1 a 8 milímetros (mm) tras la activación.