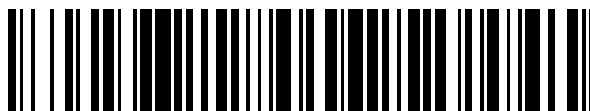


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 781 434**

51 Int. Cl.:

**C07C 209/78** (2006.01)

**C07C 211/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.01.2017 PCT/EP2017/050517**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.07.2017 WO17125302**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2017 E 17701642 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 3405451**

54 Título: **Procedimiento para producir una mezcla de poliaminas aromáticas**

30 Prioridad:

**20.01.2016 EP 16152074**

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

**02.09.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LADNAK, VIKTOR;  
TAURO, SILVIA;  
HEINEN, KERSTIN;  
THIELE, KAI;  
METZNER, KLAUS-PETER y  
MATTKE, TORSTEN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 781 434 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 producir una mezcla de poliaminas aromáticas

La invención se relaciona con un procedimiento para producir una mezcla de poliaminas aromáticas, que contiene esencialmente 4,4'-metilen(difenilamina) y homólogos superiores de metilen(difenilamina).

5 La producción de metilen(difenilamina) (= MDA) se lleva a cabo habitualmente mediante transformación continua o discontinua de anilina con formaldehído en presencia de catalizadores ácidos. En esta transformación surge una mezcla de principalmente 4,4'-MDA, 2,4'-MDA, 2,2'-MDA y homólogos superiores de MDA, denominada como "MDA  
bruta". Los isómeros 2,4'-MDA y 2,2'-MDA son, sin embargo, a menudo indeseables, pues, en una reacción posterior  
10 con fosgeno, forman los compuestos 2,4'- y 2,2'-diisocianato de difenilmetano (= MDI). Estos compuestos tienen grupos isocianato en posición orto, que en una reacción de uretanización con polioles solo reaccionan de manera incompleta.

Se conocen varios procedimientos para reducir el contenido en 2,4'-MDA y 2,2'-MDA en la MDA bruta.

15 La US-A 2009/0240077 revela un procedimiento para la producción de di- y poliaminas de la serie del difenilmetano mediante transformación de anilina y formaldehído en presencia de un catalizador ácido, donde la anilina utilizada contiene menos del 0,5% en peso en compuestos que contengan grupos carbonilo. De la fase orgánica del producto de reacción obtenido se elimina por destilación el exceso de anilina y se recircula al menos parcialmente a la reacción. Las di- y poliaminas obtenidas tienen valores de color mejorados. Sin embargo, es inconveniente que el procedimiento no sea muy selectivo y, por tanto, que el contenido en 4,4'-MDA y sus homólogos superiores necesite mejorar.

20 La US 3.860.637 describe un procedimiento para producir poliaminas, particularmente 4,4'-MDA, mediante transformación de anilina con formaldehído para dar una mezcla de productos brutos, donde una corriente de 2,2'-MDA y 2,4'-MDA se separe y se recircule a la corriente de anilina-formaldehído. La separación de los isómeros 2,2'- y 2,4'- se lleva a cabo por destilación al vacío en condiciones que no se describen en detalle.

25 a EP-A-1167343 describe un procedimiento para producir una mezcla de poliaminas aromáticas, que contiene 4,4'-metilen(difenilamina) y homólogos superiores de metilen(difenilamina), donde en la etapa I en una planta, que comprende una zona de mezclado (a), una zona de condensación (b) y una zona de reordenamiento (c), se transforma anilina con formaldehído en presencia de un catalizador para dar una mezcla de productos brutos. La anilina y el agua se separan de la mezcla de productos brutos y después se separa por destilación de la mezcla de productos brutos pobre en anilina así obtenida una mezcla de 2,2'-metilendi(fenilamina) y 2,4'-metilendi(fenilamina).  
30 La separación de la mezcla de 2,2'-MDA y 2,4'-MDA se lleva a cabo por medio de una columna de destilación, que tiene un número de etapas teóricas de separación de al menos 40, a una temperatura de 180 a 280°C, una presión de cabeza de 0,1 a 10 mbar y una presión de cola de 8 a 20 mbar.

35 El formaldehído utilizado se divide en al menos dos partes, de las cuales una parte se alimenta a la zona de condensación (b) y una parte se mezcla con la mezcla separada de 2,2'-metilendi(fenilamina) y 2,4'-metilendifenilamina y se suministra a la zona de reordenamiento c) de la etapa I.

Inconveniente en ambos procedimientos antes mencionados es que la separación de 4,4'-MDA y 2,4'-MDA por destilación es difícil y conlleva altos costes de energía y de inversión.

40 Otro inconveniente es que en la MDA bruta obtenida hay contenidas impurezas de bajo punto de ebullición que, después de destilar la MDA cruda, se reciclan junto con la mezcla de 2,2'-MDA y 2,4'-MDA a la reacción con formaldehído. Estos componentes secundarios pueden acumularse en la corriente de reciclado (cuando no sean reactivos al formaldehído) o (cuando sean reactivos al formaldehído) provocar nuevas impurezas, así como mayores concentraciones de impurezas en el MDI, por ejemplo, una mayor concentración de N-metil-4,4'-metilendianilina (N-metil-MDA). Estas impurezas de bajo punto de ebullición causan a menudo que los productos secundarios de MDI polimérico obtenidos del producto objetivo después de la reacción con fosgeno tengan altos valores de cloro y una coloración oscura o amarillenta.  
45

50 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado, particularmente ahorrador en costes de energía, para producir una mezcla de poliaminas aromáticas mediante transformación de anilina con formaldehído, que esencialmente contenga 4,4'-metilen(difenilamina) y homólogos superiores de metilen(difenilamina) y tenga la mayor selectividad posible de 4,4'-MDA relativa a MDA de 2 núcleos. Además, mediante el procedimiento debería reducirse significativamente el uso de materias primas como ácido clorhídrico o solución de hidróxido sódico. Otro objeto es que el producto obtenido mediante el procedimiento debería estar en su mayor parte libre de componentes secundarios, particularmente N-metil-MDA, y que los productos secundarios de

MDI polimérico obtenidos a partir del producto objetivo deberían tener valores de color, así como valores de cloro, mejorados.

En el sentido de la invención, por MDA de 2 núcleos deben entenderse 2,2'-MDA, 2,4'-MDA y 4,4'-MDA. La selectividad de 4,4'-MDA relativa a MDA de 2 núcleos se define de la siguiente manera:

$$5 \quad \text{Selectividad (4,4'-MDA)} = n(4,4'\text{-MDA}) / [n(2,2'\text{-MDA}) + n(2,4'\text{-MDA}) + n(4,4'\text{-MDA})],$$

donde n representa la respectiva cantidad molar.

El objeto pudo resolverse mediante el procedimiento conforme a la invención según las reivindicaciones.

Objeto de la invención es, por tanto, un procedimiento para producir una mezcla de poliaminas aromáticas, que contenga 4,4'-metilendi(difenilamina) y homólogos superiores de metilendi(difenilamina), mediante

10 (i) transformación de anilina con formaldehído por medio de un catalizador ácido para dar una mezcla de productos brutos (I), donde (i) se lleva a cabo en una planta, que comprende una zona de mezclado (a), una zona de condensación (b), una zona de reordenamiento (c) y opcionalmente una zona de post-reacción (d);

(ii) neutralización de la mezcla de productos brutos (I) obtenida según (i) y eliminación de las sales resultantes;

15 (iii) separación de anilina de la mezcla de productos brutos obtenida según (ii) y opcionalmente recirculación de la anilina a la zona de mezclado (a); después

(iv) destilación de la mezcla de productos brutos obtenida según (iii) con separación

20 (iv-1) de una mezcla (II) consistente en isómeros de metilendi(fenilamina) (II-1) y componentes secundarios diferentes de ellos (II-2), donde, relativa a (II-1), la proporción de 4,4'-metilendi(fenilamina) sea del 8 al 20% en peso, y, relativa a (II), la proporción de componentes secundarios (II-2) sea de como máximo un 0,3% en peso, y

(iv-2) de una mezcla de bajo punto de ebullición consistente en componentes secundarios (II-2) e isómeros de metilendi(fenilamina) (II-1), en que la proporción de componentes secundarios (II-2) sea de al menos un 55% en peso; y

(v) recirculación de la mezcla (II) a una de las zonas (a) a (d), preferentemente (a).

25 La mezcla de poliaminas obtenida por el procedimiento conforme a la invención contiene esencialmente 4,4'-metilendi(difenilamina) y homólogos superiores de metilendi(difenilamina). En el contexto de esta invención, ha de entenderse por esto que la mezcla de poliaminas tiene generalmente un contenido en 4,4'-MDA y homólogos superiores de MDA mayor del 85% en peso, preferentemente mayor del 90% en peso, de manera particularmente preferente mayor del 94 % en peso, de manera muy particularmente preferente superior al 95% en peso. El  
30 contenido en 2,2'-MDA y 2,4'-MDA es generalmente inferior al 10% en peso, preferentemente inferior al 6% en peso y de manera particularmente preferente inferior al 5% en peso.

Por homólogos superiores deben entenderse conforme a la invención los homólogos de metilendi(difenilamina) con de tres a diez núcleos, particularmente de tres a cuatro núcleos. En el sentido de la invención los homólogos superiores, a menos que se indique explícitamente, se resumen también como MDA polimérica (pMDA).

35 La mezcla (II) separada conforme a la invención en el paso (iv-1) y recirculada en el paso (v) consiste en isómeros de metilendi(fenilamina) (II-1) y componentes secundarios diferentes de ellos (II-2). La proporción de componentes secundarios (II-2) es de como máximo un 0,3% en peso, relativa a la mezcla (II).

40 Preferentemente, en la mezcla (II) (= corriente de realimentación o reciclado), la proporción de componentes secundarios (II-2) alcanza como máximo un 0,1% en peso, de manera particularmente preferente como máximo un 0,01% en peso. La suma de los componentes (II-1) y (II-2) en la mezcla (II) es del 100% en peso.

Los isómeros de metilendi(fenilamina) (II-1) son particularmente una mezcla de 2,2'-, 2,4' y 4,4'-metilendi(fenilamina), donde la proporción de 4,4'-metilendi(fenilamina) es del 8 al 20% en peso, preferentemente del 9 al 16% en peso, de manera particularmente preferente del 10 al 14% en peso. En la mezcla de isómeros de metilendi(fenilamina) (II-1), las proporciones de los diversos isómeros de metilendi(fenilamina) suman el 100% en peso.

Los componentes secundarios (II-2) no contienen isómeros de metilendi (fenilamina) (II-1). Los componentes secundarios (II-2) son generalmente compuestos que, a presión normal, tienen una temperatura de ebullición (Ts) igual o mayor que la temperatura de ebullición de la anilina y menor que la temperatura de ebullición de 2,2-MDA. A menudo, pero no de manera limitante, se trata de anilina, aminobencilanilina, metilquinolina, formanilida, metilencarboxanilida, difenilamina, 2-aminobifenilo, N(para-tolil)fenilamina, 1,2,3,4-tetrahidroacridina, ácido acrílico, 9,10-dihidroacridina, N-metil-4,4'-metilendianilina, así como sus isómeros, especialmente anilina, difenilamina, ácido acrílico y dihidroacridinas.

La mezcla de bajo punto de ebullición separada conforme a la invención en el paso (iv-2) consiste en al menos un 55% en peso, preferentemente al menos un 80% en peso, de manera particularmente preferente al menos el 90% en peso de componentes secundarios (II-2) e isómeros de metilendi(fenilamina) (II-1), que se definen cada uno como anteriormente, y donde la suma de los componentes (II-2) y (II-1) en la mezcla de bajo punto de ebullición es del 100% en peso.

En la presente invención se lleva a cabo la transformación (i) de anilina con formaldehído para dar una mezcla de productos brutos (I) en una planta con las zonas de reacción (a) a (c) y opcionalmente (d) como se describe a continuación:

(i-a) Mezcla de anilina u opcionalmente de una mezcla de anilina y catalizador con formaldehído en un dispositivo de mezcla adecuado. Esta zona de reacción se denomina zona de mezcla (a).

(i-b) Reacción en un dispositivo de reacción generalmente en un rango de temperaturas de 20 a 100°C, preferentemente de 30 a 60°C. Los materiales de partida se condensan aquí predominantemente para dar las llamadas aminobencilaminas (ABA), que aparecen como productos intermedios. En el contexto de esta invención, esta zona de reacción se denomina zona de condensación (b).

(i-c) Reacción en un dispositivo de reacción generalmente en un rango de temperatura de 60 a 140°C, preferentemente de 70 a 100°C. Aquí se lleva a cabo principalmente un reordenamiento de las aminobencilaminas formadas como producto intermedio para dar MDA cruda. En el contexto de esta invención, esta zona se denomina zona de reordenamiento (c).

(i-d) Reacción en un dispositivo de reacción generalmente en un rango de temperatura de 70 a 180°C, preferentemente de 80 a 120°C. Aquí se completa en gran medida la reacción de reordenamiento mencionada anteriormente para dar la MDA cruda. En el contexto de esta invención, esta zona de reacción se denomina zona de reacción posterior (d). La etapa (i-d) es opcional.

Como dispositivos de mezcla para la zona de reacción (a) son apropiados, por ejemplo, bombas de mezcla, boquillas y mezcladores tanto estáticos como también dinámicos.

Como dispositivo de reacción para las zonas de reacción (b) a (d) son apropiados, por ejemplo, reactores tubulares, reactores agitados y columnas de reacción. Además, las zonas de reacción (b) a (d) de la etapa (i) se pueden llevar a cabo en un único reactor, que opcionalmente tiene diferentes rangos de temperatura. Esto es posible, por ejemplo, en una columna de platos.

La mezcla de productos brutos de la zona de reacción (c) u opcionalmente (d) se transfiere habitualmente a una zona de tratamiento (e). Allí, tiene lugar la (ii) neutralización de la mezcla de productos brutos (I) obtenida según (i) y la separación de las sales formadas. La neutralización de la mezcla de productos brutos (I) se realiza de manera alcalina, preferentemente con NaOH acuoso. Las sales resultantes se pueden separar en la fase acuosa.

Luego (iii) se separa la anilina de la mezcla de productos brutos obtenida en (ii) y opcionalmente se recircula a la zona de mezcla (a). La separación de la anilina se lleva a cabo con la ayuda de métodos habituales, particularmente por destilación (por ejemplo, evaporador rotatorio, columna de destilación, etc.), donde las condiciones se eligen de tal forma que se obtenga anilina con una pureza de al menos el 95%. La anilina se separa preferentemente con la ayuda de una o varias columnas de destilación, preferentemente conectadas en serie. Para la destilación de anilina se ha comprobado como ventajosa una presión de 1 a 9 mbar, preferentemente de 3 a 8 mbar, de manera particularmente preferente de 4 a 6 mbar, a una temperatura de 27 a 110°C, preferentemente de 43 a 100°C, de manera particularmente preferente de 47 a 89°C, medido en la última columna, en cuya cabeza se obtiene la anilina. En las condiciones mencionadas anteriormente, puede obtenerse anilina con una pureza de al menos un 95 %, preferentemente >97%, de manera muy particularmente preferente >98%.

Preferentemente, la anilina separada se recicla y se recircula a la zona de mezcla (a).

Después se lleva a cabo (iv) la destilación de la mezcla de productos brutos pobre en anilina obtenida con separación

5 (iv-1) de una mezcla (II) consistente en isómeros de metilendi(fenilamina) (II-1) y componentes secundarios diferentes de ellos (II-2), donde, relativa a (II-1), la proporción de 4,4'-metilendi(fenilamina) es del 8 al 20% en peso, y, relativa a (II), la proporción de componentes secundarios (II-2) es de como máximo un 0,3% en peso, y

(iv-2) de una mezcla de bajo punto de ebullición consistente en componentes secundarios (II-2) e isómeros de metilendi(fenilamina) (II-1), en que la proporción de componentes secundarios (II-2) es de al menos un 55% en peso.

10 Preferentemente, en el paso (iv), la separación (iv-2) de la mezcla de bajo punto de ebullición se lleva a cabo simultáneamente con la separación (iv-1) de la mezcla (II) en una columna con pared separadora o extracción de la corriente lateral.

15 Más preferentemente, en la etapa (iv), se lleva a cabo la separación (iv-2) de la mezcla de bajo punto de ebullición desde la corriente de cabeza de una primera columna de destilación, la corriente de cola obtenida se alimenta a otra (segunda) columna de destilación posterior y (iv-1) la mezcla (II) se separa de la corriente de cabeza de la columna de destilación adicional.

20 Conforme a la invención, se prefiere particularmente la separación simultánea de la mezcla de bajo punto de ebullición y de la mezcla (II) con la ayuda de al menos una columna de pared separadora o de corriente lateral, particularmente una columna de pared divisoria. Aquí se separan la mezcla de bajo punto de ebullición de la corriente de cabeza y la mezcla (II) de la corriente lateral de la columna de pared separadora o de corriente lateral.

La mezcla de bajo punto de ebullición no se recircula a la corriente de reciclado y o bien se evacua del proceso conforme a la invención o se mezcla con la mezcla producto de MDA obtenida según el paso (iv). Esto último conlleva una maximización del rendimiento.

25 Preferentemente se evacua la mezcla de bajo punto de ebullición del proceso. Esto tiene la ventaja de obtener productos objetivo con calidad mejorada, es decir, particularmente un bajo contenido en N-metil-4,4'-metilendianilina.

30 Según una primera forma de ejecución preferente, para separar (iv-2) la corriente de bajo punto de ebullición la destilación se realiza en una (primera) columna de destilación convencional con un número de etapas teóricas de separación de 2 a 15, preferentemente de 6 a 10. La separación (iv-1) de la mezcla (II) se lleva a cabo en otra (segunda) columna de destilación con un número de etapas teóricas de separación de 10 a 20, preferentemente de 13 a 16. La destilación en la primera columna de destilación se lleva a cabo habitualmente a una presión de cabeza de 1 a 10 mbar, preferentemente de 1 a 3 mbar, y a una temperatura de 120 a 210°C, preferentemente de 135 a 177°C, de manera particularmente preferente de 147 a 166°C. Después, se transfiere la corriente de cola obtenida para separar (iv-1) la mezcla (II) a otra (segunda) columna de destilación, como ya se ha descrito anteriormente, y se realiza una destilación a una presión de cabeza de 1 a 10 mbar, preferentemente de 4 a 6 mbar, y a una temperatura de 170 a 230°C, preferentemente de 200 a 215°C.

Preferentemente, para la destilación en el paso (iv) se utiliza una columna de pared separadora o de corriente lateral, que, en la zona superior entre la corriente lateral y la corriente de cabeza tiene un número de etapas teóricas de separación de 2 a 15, preferentemente de 6 a 10, y en la zona inferior entre la cola y la corriente lateral tiene un número de etapas teóricas de separación de 10 a 20, preferentemente de 13 a 16.

40 Según una segunda forma de ejecución preferente, se usa una columna de pared divisoria o de corriente lateral, como se describe anteriormente. Según esta forma de ejecución, la destilación en la etapa (iv) se lleva a cabo a una presión de cabeza de 1 a 10 mbar, preferentemente de 1 a 3 mbar, y a una temperatura de 120 a 210 ° C, preferentemente de 135 a 177 ° C, de manera particularmente preferente de 147 a 166 ° C para separar (iv-2) de la corriente de bajo punto de ebullición y a una presión de corriente lateral de 1 a 10 mbar, preferentemente de 4 a 6 mbar, y a una temperatura de 170 a 230 ° C, preferentemente de 200 a 215 ° C para separar (iv-1) de la mezcla (II). Aquí se separa la corriente de bajo punto de ebullición como corriente de cabeza y la mezcla (II) como corriente lateral.

Se prefieren particularmente las columnas con instalaciones como, por ejemplo, paquetes Sulzer BXplus.

La mezcla (II) separada se recircula en la etapa (v) a una de las zonas (a) a (d), preferentemente a la zona (a).

- 5 Por ello debe entenderse también que la mezcla (II) separada no se recircula directamente, sino que se puede almacenar temporalmente en dispositivos adecuados para ello. Además, también es posible, por ejemplo, alimentar la mezcla (II) separada por el procedimiento conforme a la invención a una zona (a) a (d), preferentemente (a), o a una mezcla (II) separada de otra instalación a una de las zonas (a) a (d), preferentemente (a), de la instalación utilizada conforme a la invención.
- La mezcla de poliaminas obtenible por el procedimiento conforme a la invención, que contiene esencialmente 4,4'-metilendifenilamina y homólogos superiores de metilendifenilamina, generalmente puede separarse como corriente de cola de la columna en la etapa (iv).
- Después puede alimentarse la mezcla de poliaminas obtenida a una fosgenación.
- 10 La mezcla de poliaminas obtenida según el procedimiento conforme a la invención puede también combinarse nuevamente con la mezcla separada de bajo punto de ebullición y alimentarse juntas a una fosgenación opcional.
- Preferentemente, la mezcla de bajo punto de ebullición se evacua del procedimiento y la mezcla de poliaminas obtenida según el procedimiento conforme a la invención se conduce sola a la fosgenación opcional.
- 15 En el procedimiento conforme a la invención se utiliza al menos un catalizador ácido. Preferentemente se emplea un catalizador ácido. Si fuera un catalizador homogéneo, se agregaría preferentemente mezclado con anilina. Como catalizadores homogéneos son adecuados los ácidos minerales, particularmente ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico, de manera particularmente preferente ácido clorhídrico. Si se usara como catalizador homogéneo ácido clorhídrico, este podría utilizarse en forma gaseosa o como disolución acuosa.
- 20 Si se trata de un catalizador heterogéneo, generalmente se introduce en los dispositivos de reacción de las zonas (b) a (d) de la etapa (i).
- Como catalizadores heterogéneos son ventajosos los intercambiadores de iones, arcillas, zeolitas, óxidos de sílice-alúmina, de tungsteno o de molibdeno sobre diversos soportes como, por ejemplo,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $SnO_2$  y  $Al_2O_3$  y particularmente ventajosos los intercambiadores de iones ácidos. Los catalizadores mencionados pueden usarse opcionalmente en cualquier combinación.
- 25 Alternativamente, también es posible introducir la anilina en forma de una sal ácida en el procedimiento conforme a la invención. La amina existe preferentemente en forma de un hidrocloruro, sulfato o fosfato.
- Si se usara un catalizador homogéneo, la relación molar de anilina: catalizador sería usualmente de 1: 0.6 a 1: 0.001, preferiblemente de 1: 0.3 a 1: 0.05. En el caso de catálisis heterogénea, el catalizador existirá con del 1 al 99% en peso, preferiblemente del 20 al 60% en peso, relativo a la anilina. También es posible usar una mezcla de catalizador homogéneo y heterogéneo.
- 30 El procedimiento conforme a la invención puede realizarse además en presencia de un disolvente. Particularmente adecuados son éteres, disolventes aromáticos y alifáticos opcionalmente sustituidos con átomos de halógeno, agua y mezclas de los mismos. Ejemplos de ello son benceno, tolueno, monoclorobenceno, diclorobenceno, dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF) e isoftalato de dietilo (DEIP). De manera particularmente preferente se usa monoclorobenceno. Preferentemente se utiliza la propia anilina como disolvente.
- 35 El formaldehído puede alimentarse al procedimiento conforme a la invención en forma de formaldehído monomérico y/o en forma de homólogos superiores, denominados poli(oximetilenglicoles).
- La razón molar anilina: formaldehído es generalmente de 1,75 a 10: 1, preferentemente de 2 a 4: 1.
- El procedimiento conforme a la invención se lleva a cabo preferentemente de forma continua.
- 40 La Figura 1 ilustra una forma de ejecución preferente del procedimiento conforme a la invención.
- En la Figura significa:
- 1 zona de mezcla (a)
- 2 zona de condensación (b)

- 3 zona de reordenamiento (c)
- 4 zona de post-reacción (d)
- 5 zona de tratamiento
- 6 columna(s) de destilación
- 5 7 alimentación de anilina mezclada con catalizador
- 8 alimentación de formaldehído
- 9 descarga de homólogos 4,4'-MDA y superiores de MDA
- 10 recirculación de la mezcla (II) de 2,2'-MDA, 2,4'-MDA y 4,4'-MDA
- 11 separación de bajo punto de ebullición
- 10 12 descarga de agua y sales
- 13 recirculación de anilina

Según la Figura 1, la mezcla (II) separada que contiene 2,2'-MDA, 2,4'-MDA y 4,4'-MDA se recicla 10 y se mezcla con anilina 7, que está mezclada con un catalizador ácido, y formaldehído. 8 en una zona de mezcla (a) 1. Preferentemente se usa aquí una cámara de mezcla de una bomba de mezcla de reacción o una boquilla, que está conectada aguas arriba de la zona de condensación (b) 2, de modo que se produzca lo más rápido posible una mezcla completa. Una mezcla rápida reduce aquí las reacciones paralelas indeseables.

Un reactor tubular o agitado representa aquí, por ejemplo, una zona de reacción, que comprende una zona de condensación (b) 2, una zona de reordenamiento (c) 3 y una zona de post-reacción (d) 4. Habitualmente se precarga la anilina 7 o el clorhidrato de anilina y se le agrega de manera dosificada una disolución de formalina 8. La adición puede realizarse directamente a la caldera o a través de una unidad de mezcla adecuada. En general, después se crea un perfil de temperatura apropiado. Después de concluir la reacción de condensación y reordenamiento, se vacía el reactor y se procesa el producto crudo. En una zona de tratamiento (e) 5, se realizan la neutralización del producto crudo y la descarga de agua y sales 12, así como la separación de anilina. La anilina separada se recicla a la zona de mezcla (a) 1 13. Después se alimenta el producto bruto a una destilación en una columna de destilación 6. Aquí se separan los productos de bajo punto de ebullición 11. La mezcla (II) separada de 2,2'-MDA, 2,4'-MDA y 4,4'-MDA se recicla a la zona de mezclado (a) 1 10 y se extrae el producto de 4,4'-MDA y homólogos superiores de MDA 9.

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

### Ejemplos

#### 30 **Ejemplo 1 no conforme a la invención:**

Recirculación de una mezcla de isómeros 2,2' - / 2,4'- y 4,4'-MDA, obtenida por separación por medio de una columna de destilación con un número teórico de etapas de 40, en la zona de mezcla (a) de una instalación de MDA según la Figura 1 sin separación previa de una corriente de bajo punto de ebullición conteniendo componentes secundarios formados.

35 625 g de anilina (pureza >99%) y 19 g de una corriente de recirculación según la Tabla 2 se precargaron en un depósito de agitación y se agregaron 131 g de ácido clorhídrico al 32 %. A través de una bomba de mezcla se mezclaron continuamente 213 g/h de una disolución de formalina al 35,5 % a 60°C durante 1 h. La bomba de mezcla se halla en el circuito de recirculación del depósito de mezcla. El circuito de recirculación alcanzó 25 l/h. Tras 1 h se paró la dosificación de formalina y se calentó la mezcla de reacción a 90°C y se siguió recirculando durante 1,5 h.  
40 posteriormente se paró el circuito de recirculación y la mezcla de reacción se calentó a 120°C y se siguió dispersando durante 2h.

La mezcla de reacción completamente reaccionada se neutralizó después de enfriar a 80°C con disolución acuosa de hidróxido sódico (25% en peso). Después de separar la fase acuosa, se lava la fase orgánica con agua y luego se destila la anilina en un evaporador rotatorio a 1 mbar y una temperatura del baño de aceite de 100°C.

# ES 2 781 434 T3

La Tabla 1 muestra la composición del producto después de la zona de procesamiento (e):

Tabla 1

2,2-MDA% en peso	0,6
2,4-MDA% en peso	9,4
4,4-MDA% en peso	59,1
MDA de 3 núcleos % en peso	20,3
MDA de 4 núcleos % en peso	5,6
N-metil-MDA% en peso	0,120

5 La proporción de componentes secundarios con un punto de ebullición igual o mayor que la anilina y menor que 2,2'-MDA en la mezcla de productos según la Tabla 1 fue de aproximadamente 500 ppm.

Para separar la corriente de reciclado de 2,2'-/2,4'- y 4,4'-MDA se alimentó la mezcla de producto según la Tabla 1 a la etapa 20 en una columna de destilación con un número teórico de etapas de 40. A una presión de cabeza de 10 mbar y una temperatura de cabeza de 224°C se obtuvo, a una relación de reflujo de 9 g/g, una corriente de recirculación con la siguiente composición en la cabeza de la columna:

10

Tabla 2

2,4'-MDA	73,5%
2,2'-MDA	11,5%
4,4'-MDA	13,9%
Suma componentes secundarios	1,1%

La composición de esta corriente de recirculación corresponde a la composición de la corriente de recirculación que se agregó al comienzo del experimento a la zona de mezcla (a).

La mezcla de productos obtenida en la cola de la columna tiene la siguiente composición de productos:

15

Tabla 3

2,2-MDA% en peso	0,07
2,4-MDA% en peso	6,5
4,4-MDA% en peso	61,2
MDA de 3 núcleos% en peso	21,3
pMDA% en peso	10,8
N-metil-MDA% en peso	0,125

**Ejemplo 1 conforme a la invención:**



Recirculación de una mezcla de isómeros 2,2'- / 2,4'- y 4,4'-MDA, obtenida por separación por medio de una primera y una segunda columna de destilación con un número teórico de etapas de 8 y 15, respectivamente, a la zona de mezcla (a) de una instalación de MDA según la Figura 1 con separación previa de una corriente de bajo punto de ebullición que contiene componentes secundarios formados y descarga de la corriente de bajo punto de ebullición del proceso.

Se precargaron 720 g de anilina (pureza > 99%) y 19 g de una corriente de recirculación según la Tabla 5 en un depósito de agitación y se añadieron 154 g de ácido clorhídrico al 32%. A través de una bomba mezcladora, se mezclaron continuamente 253 g/h de una disolución de formalina al 35,5% a 60°C durante 1 hora. La bomba de mezcla está en el circuito de recirculación del depósito de mezcla. El circuito de recirculación alcanzó 25 l/h. Después de 1 h, se detuvo la adición de formalina y la mezcla de reacción se calentó a 90°C y se siguió recirculando durante 1,5 h. Luego se detuvo el circuito de recirculación y la mezcla de reacción se calentó a 120°C y se siguió dispersando durante 2 horas.

La mezcla de reacción completamente reaccionada se neutralizó, después de enfriar a 80°C, con disolución acuosa de hidróxido sódico (25% en peso). Después de separar la fase acuosa, la fase orgánica se lava con agua y luego la anilina se destila en un evaporador rotatorio a 1 mbar y una temperatura del baño de aceite de 100°C.

La Tabla 4 muestra la composición del producto después de la zona de procesamiento (e):

Tabla 4

2,2-MDA% en peso	0,4
2,4-MDA% en peso	8,8
4,4-MDA% en peso	59,5
MDA de 3 núcleos% en peso	21,4
MDA de 4 núcleos% en peso	6,6
N-metil-MDA% en peso	0,096

La proporción de componentes secundarios con un punto de ebullición igual o mayor que la anilina y menor que 2,2'-MDA en la mezcla de productos según la Tabla 4 fue de aproximadamente 500 ppm.

Para separar la corriente de reciclado de 2,2'-/2,4'- y 4,4'-MDA se alimentó la mezcla de productos según la Tabla 4 a la etapa 5 en una primera columna de destilación con un número teórico de etapas de 8. A una presión de cabeza de 2 mbar y una temperatura de cabeza de 152°C se obtuvo, a una relación de reflujo de 150 g/g, una corriente de bajo punto de ebullición con un contenido en componentes secundarios del 86% y se eliminó del proceso.

La corriente de producto que resulta en la cola de la primera columna se alimenta en la etapa 10 a una segunda columna de destilación con un número de etapas teóricas de separación de 15. A una presión de cabeza de 5mbar y una temperatura de cabeza de 207°C se obtiene, a una relación de reflujo de 26g/g, una corriente de recirculación con la siguiente composición en la cabeza de la columna:

Tabla 5

2,4'-MDA	75,5%
2,2'-MDA	11,8%
4,4'-MDA	12,6%
suma componentes secundarios	0,1%

La composición de esta corriente de recirculación corresponde a la composición de la corriente de recirculación que se agregó al comienzo del experimento a la zona de mezcla (a).

La mezcla de productos resultante en cola de la segunda columna tiene la siguiente composición de producto:

Tabla 6

2,2-MDA% en peso	<0,01
2,4-MDA% en peso	6,3
4,4-MDA% en peso	61,2
MDA de 3 núcleos% en peso	22,2
p-MDA% en peso	10,2
N-metil-MDA% en peso	0,100

5

El contenido en N-metil-MDA pudo reducirse del 0,125% al 0,100%. Esto corresponde a una disminución del 20% de los componentes secundarios no deseados.

#### Ejemplo 2 conforme a la invención:

10 Recirculación de una mezcla de isómeros 2,2'-/2,4'- y 4,4'-MDA, obtenida por separación por medio de una primera y una segunda columna de destilación con un número teórico de etapas de 10 o 15, a la zona de mezclado (a) de una instalación de MDA según la Figura 1 con separación previa de una corriente de bajo punto de ebullición, que contiene componentes secundarios formados, y recirculación de la corriente de bajo punto de ebullición a la corriente de producto de la segunda columna de destilación.

15 690 g de anilina (pureza >99%) y 19 g de una corriente de recirculación según la Tabla 8 se precargaron en un depósito de agitación y se agregaron 144 g de ácido clorhídrico al 32 %. A través de una bomba de mezcla se mezclaron continuamente 235 g/h de una disolución de formalina al 35,5 % a 60°C durante 1 h. la bomba de mezcla se encuentra en el circuito de recirculación del depósito de mezcla. El circuito de recirculación alcanzó 25 l/h. tras 1 h se paró la adición de formalina y la mezcla de reacción se calentó a 90°C y se siguió recirculando durante 1,5 h. posteriormente se detuvo el circuito de recirculación y la mezcla de reacción se calentó a 120°C y se siguió dispersando durante 2h.

20

La mezcla de reacción completamente reaccionada se neutralizó, después de enfriar a 80°C, con disolución acuosa de hidróxido sódico (25% en peso). Después de separar la fase acuosa, la fase orgánica se lava con agua y luego la anilina se destila en un evaporador rotatorio a 1 mbar y una temperatura del baño de aceite de 100°C.

La Tabla 7 muestra la composición del producto después de la zona de procesamiento (e):

25

Tabla 7

2,2-MDA% en peso	0,5
2,4-MDA% en peso	9,0
4,4-MDA% en peso	58,8
3K-MDA% en peso	21,2
4K-MDA% en peso	6,5
N-metil-MDA% en peso	0,086

La proporción de componentes secundarios con un punto de ebullición igual o mayor que la anilina y menor que 2,2'-MDA en la mezcla de productos según la Tabla 7 fue de aproximadamente 500 ppm.

- 5 Para separar la corriente de recirculación se alimentó la mezcla de productos según la Tabla 7 a la etapa 4 en una primera columna de destilación con un número teórico de etapas de 10. A una presión de cabeza de 2 mbar y una temperatura de cabeza de 150°C se obtuvo, a una relación de reflujo de 500g/g, una corriente de bajo punto de ebullición con un contenido en componentes secundarios del 82%.

- 10 La corriente de producto que resulta en la cola de la primera columna se alimenta a la etapa 10 en una segunda columna de destilación con un número de etapas teóricas de separación de 15. A una presión de cabeza de 4 mbar y una temperatura de cabeza de 202°C se obtiene, a una relación de reflujo de 22 g/g, una corriente de recirculación con la siguiente composición en la cabeza de la columna:

Tabla 8

2,4'-MDA	75,0%
2,2'-MDA	12,4%
4,4'-MDA	12,6%
Suma componentes secundarios	<0,01%

La composición de esta corriente de recirculación corresponde a la composición de la corriente de recirculación que se agregó al comienzo del experimento a la zona de mezcla (a).

- 15 La mezcla de productos resultante en cola de la segunda columna se mezcló con la corriente de cabeza de la primera columna (corriente de bajo punto de ebullición). La mezcla de productos final resultante de ello tiene la siguiente composición de producto:

Tabla 9

2,2-MDA% en peso	0,02
2,4-MDA% en peso	6,3
4,4-MDA% en peso	60,6
MDA de 3 núcleos % en peso	22,0
p-MDA% en peso	10,9
N-metil-MDA% en peso	0,09

- 20 El contenido en N-metil-MDA pudo reducirse del 0,125% al 0,09%. Esto corresponde a una disminución del 28% de los componentes secundarios no deseados.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir una mezcla de poliaminas aromáticas, que contiene 4,4'-metilen(difenilamina) y homólogos superiores de metilen(difenilamina), mediante
- 5 (i) transformación de anilina con formaldehído por medio de un catalizador ácido para dar una mezcla de productos brutos (I), donde (i) se lleva a cabo en una planta, que comprende una zona de mezclado (a), una zona de condensación (b), una zona de reordenamiento (c) y opcionalmente una zona de post-reacción (d);
- (ii) neutralización de la mezcla de productos brutos (I) obtenida según (i) y separación de las sales formadas;
- 10 (iii) separación de la anilina de la mezcla de productos brutos obtenida según (ii) y opcionalmente recirculación de la anilina a la zona de mezclado (a); después
- (iv) destilación de la mezcla de productos brutos obtenida según (iii) con separación
- 15 (iv-1) de una mezcla (II) consistente en isómeros de metilendi(fenilamina) (II-1) y componentes secundarios diferentes de ellos (II-2), donde, relativo a (II-1), la proporción de 4,4'-metilendi(fenilamina) es del 8 al 20% en peso, y, relativo a (II), la proporción de componentes secundarios (II-2) es de como máximo el 0,3% en peso, y
- (iv-2) de una mezcla de bajo punto de ebullición consistente en componentes secundarios (II-2) e isómeros de metilendi(fenilamina) (II-1), en la que la proporción de los componentes secundarios (II-2) es de al menos un 55% en peso; y
- 20 (v) recirculación de la mezcla (II) a una de las zonas (a) a (d).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso (iv) se lleva a cabo la separación (iv-2) de la mezcla de bajo punto de ebullición simultáneamente con la separación (iv-1) de la mezcla (II) en una columna con pared separadora o extracción de la corriente lateral.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso (iv) se lleva a cabo la separación (iv-2) de la mezcla de bajo punto de ebullición de la corriente de cabeza en una primera columna de destilación, la corriente de cola obtenida se alimenta a otra columna de destilación posterior y (iv-1) la mezcla (II) se separa de la corriente de cabeza de la otra columna de destilación.
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque para la destilación en el paso (iv) se utiliza una pared separadora o columna de corriente lateral, que, en la zona superior entre la corriente lateral y la corriente de cabeza, tiene un número de etapas teóricas de separación de 2 a 15, preferentemente de 6 a 10, y en la zona inferior entre en fondo y la corriente lateral, tiene un número de etapas teóricas de separación de 10 a 20, preferentemente de 13 a 16,.
- 30 5. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 3, caracterizado porque, para separar (iv-2) la mezcla de bajo punto de ebullición, la destilación se lleva a cabo en una primera columna de destilación con un número de etapas teóricas de separación de 2 a 15, preferentemente de 6 a 10 y, para separar (iv-1) la mezcla (II), se lleva a cabo en otra columna de destilación con un número de etapas teóricas de separación de 10 a 20, preferentemente de 13 a 16.
- 35 6. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la destilación se lleva a cabo en el paso (iv) a una presión de cabeza de 1 a 10 mbar, preferentemente de 1 a 3 mbar, y una temperatura de 120 a 210°C, preferentemente de 135 a 177°C para separar (iv-2) la mezcla de bajo punto de ebullición y a una presión de corriente lateral de 1 a 10 mbar, preferentemente de 4 a 6 mbar, y a una temperatura de 170 a 230°C, preferentemente de 200 a 215°C para separar (iv-1) la mezcla (II).
- 40 7. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la destilación se lleva a cabo en la primera columna de destilación a una presión de cabeza de 1 a 10 mbar, preferentemente de 1 a 3 mbar, y a una temperatura de 120 a 210°C, preferentemente de 135 a 177°C y en la otra columna de destilación a una presión de cabeza de 1 a 10 mbar, preferentemente de 4 a 6 mbar, y a una temperatura de 170 a 230°C, preferentemente de 200 a 215°C.
- 45 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la mezcla de bajo punto de ebullición se evacúa del proceso.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la mezcla (II) se recircula a la zona (a).

Figura 1

