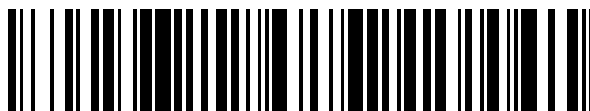


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 792 073**

51 Int. Cl.:

C07C 209/48 (2006.01)

C07C 209/52 (2006.01)

C07C 253/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2017 E 17172376 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 3406589**

54 Título: **Procedimiento para la producción de compuestos amínicos a partir de compuestos nitrílicos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.11.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RITTSTEIGER, ANNE;
KOHLSTRUK, STEPHAN;
HOPPE, DIRK;
RÜFER, ALEXANDER MARTIN;
SOWKA, SABRINA;
SCHNEIDER, SVEN;
SCHLÜTER, NORBERT;
HENGSTERMANN, AXEL;
GALLE, MARKUS;
RÖDER, STEFAN y
BERWEILER, MONIKA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 792 073 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).

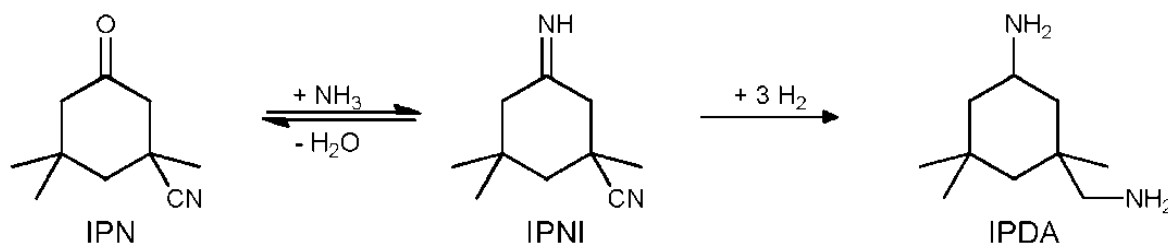
DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de compuestos amínicos a partir de compuestos nitrílicos

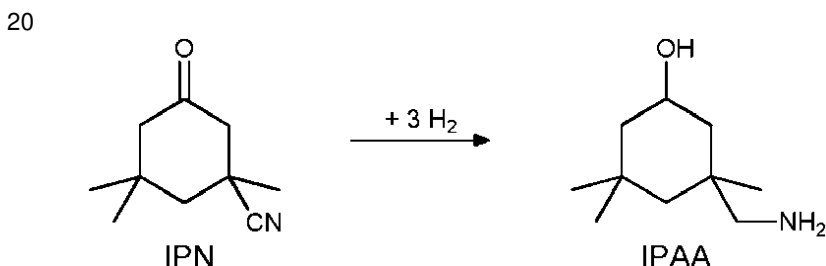
La invención se refiere a un procedimiento mejorado para la producción de compuestos amínicos a partir de compuestos nitrílicos. Los grupos nitrilo se pueden transformar en grupos aminometilo a través de hidrogenación. En caso dado, se pueden hidrogenar del mismo modo otros grupos funcionales reducibles, como por ejemplo grupos imino. Además, en presencia de amoníaco se pueden transformar en especial cetonitrilos a través de hidrogenación aminante (transformación en una o varias etapas de grupos oxo en grupos amino en presencia de amoníaco, así como reducción de los grupos nitrilo para dar grupos aminometilo) en compuestos amínicos (con al menos dos grupos amino). La presente invención se refiere en especial a un procedimiento mejorado para la hidrogenación aminante de 3-ciano-3,5,5-trimetilciclohexanona, también llamada nitrilo de isoforona o en forma abreviada IPN, para dar 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina, también llamada isoforondiamina o en forma abreviada IPDA.

La producción de IPDA mediante hidrogenación aminante de IPN es conocida y se ha descrito ya reiteradamente.

En el más sencillo de los casos (US 3,352,913 A) se hace reaccionar IPN en presencia de hidrógeno y un exceso de amoníaco en un catalizador de cobalto. En primer lugar, mediante eliminación de agua, a partir de IPN y amoníaco se forma la nitrilimina de isoforona, IPNI, que se hidrogena a continuación para dar IPDA.



En este tipo de control de reacción, el rendimiento en IPDA se determina decisivamente por medio del exceso de amoníaco. Los rendimientos en IPDA obtenidos como máximo se sitúan en aproximadamente 80 %. El producto secundario principal es el denominado aminoalcohol, IPAA, que resulta de la hidrogenación directa de IPN.



Se consigue un aumento especial del rendimiento en IPDA si la formación de IPNI se acelera mediante empleo de catalizadores de iminación apropiados. Como catalizadores de iminación son apropiados, por ejemplo, resinas de intercambio iónico ácidas (EP 0 042 119 B1). Además, también se pueden emplear óxidos metálicos ácidos (EP 0 449 089 B1), organopolisiloxanos que contienen grupos ácido sulfónico (EP 0 816 323 A1), heteropolíácidos (DE 44 26 472 A1) y carbón activo (EP 0 623 585 A1) como catalizadores de iminación. Además de la reducción del aminoalcohol no deseado, también se reprimen claramente otros productos secundarios, por ejemplo compuestos bicíclicos y aquellos productos secundarios que resultan de la disociación de HCN.

En la literatura se remite especialmente a la problemática de la disociación de HCN a partir de gamma-cetonitrilos, como IPN (US 3,352,913 A). Por una parte se observa que, mediante la disociación de HCN, se reduce el rendimiento en IPDA (EP 0 042 119 B1, DE 44 26 472 A1). Por otra parte se indica que HCN actúa como veneno de catalizador y conduce a una desactivación del catalizador de hidrogenación (EP 0 394 967 A1, página 2 líneas 34 y siguientes, página 3 líneas 44 y siguientes). Por lo tanto, se recomienda realizar el paso de iminación de modo que no se disocie HCN preferentemente.

Según el documento EP 0 913 387 B1, en la producción de IPDA también se pueden emplear bases amónicas cuaternarias para el aumento de la selectividad. Los catalizadores modificados de modo correspondiente presentan

una vida útil claramente más elevada que catalizadores de modificación alcalina, especialmente en el caso de empleo de un disolvente.

5 Según el documento WO 2012/126956 A1, la hidrogenación de nitrilos se realiza preferentemente con una carga por sección transversal de la fase de reacción líquida en el intervalo de 5 a 50 kg/m²*s. Estas cargas por sección transversal elevadas se obtienen en general mediante corrientes de circulación (reflujo) relativamente elevadas en proporción con la corriente de eductos alimentada (avance). De este modo se ajustan en especial proporciones de corriente de circulación respecto a corriente de eductos alimentada de 0,5:1 a 250:1, y de modo muy especialmente preferente de 2:1 a 180:1. Por consiguiente, el control de reacción corresponde a un circuito continuo. En este caso es desfavorable que un control de procedimiento correspondiente requiera una estructura de reacción costosa y, debido a las elevadas corrientes de circulación, no se pueda realizar un régimen en lecho de goteo de eductos líquidos y gaseosos sobre el lecho de catalizador sólido para la consecución de un grado de conversión elevado.

Además, por los documentos CN 104230721 B, WO 2012/076315 A1 y WO 2012/126869 A1 son conocidos procedimientos para la producción de isoforondiamina.

15 Por consiguiente, frente al estado de la técnica se plantea la tarea de poner a disposición un procedimiento para la hidrogenación de compuestos nitrílicos para dar compuestos amínicos que evite los inconvenientes del estado de la técnica. En especial se plantea la tarea de poner a disposición un procedimiento para la hidrogenación de nitrilos para dar compuestos amínicos, que sea poco complicado técnicamente y proporcione los compuestos amínicos deseados con elevados rendimientos y selectividades.

20 Sorprendentemente se determinó que la presente tarea se soluciona mediante el procedimiento para la hidrogenación de compuestos nitrílicos para dar compuestos amínicos según la invención, en el que la carga por sección transversal del reactor en la hidrogenación es menor o igual a 4,0 kg/m²*s, referido a la fase líquida.

Aquí y en lo sucesivo se debe entender por compuestos nitrílicos compuestos orgánicos que presentan grupos nitrilo (y en caso dado otros grupos funcionales, como por ejemplo grupos oxo, imino o amino).

25 En el procedimiento según la invención se hidrogena una mezcla, en especial una mezcla en proporción de 50:50 a 70:30, de 2,4,4-trimetil-hexametilendinitrilo y 2,2,4-trimetil-hexametilendinitrilo (TMN) para dar una mezcla de isómeros constituida por 2,2,4-trimetil-hexametilendiamina y 2,2,4-trimetil-hexametilendiamina (TMD) o nitrilo de isoforona o nitrilimina de isoforona para dar isoforondiamina.

30 El procedimiento según la invención, ya que se puede realizar en una estructura de reactor especialmente sencilla, es muy especialmente apropiado para la hidrogenación aminante de nitrilo de isoforona para dar isoforondiamina, es decir, para la reacción de nitrilo de isoforona con amoniaco y la hidrogenación simultánea o subsiguiente para dar isoforondiamina.

En este caso, este procedimiento especialmente preferente se realiza de modo que

- 35 A) se hidrogena nitrilo de isoforona directamente en una etapa en presencia de amoniaco, hidrógeno, un catalizador, y en caso dado otros aditivos, y en presencia o ausencia de disolventes orgánicos, en condiciones aminantes para dar isoforondiamina; o
- B) se hace reaccionar nitrilo de isoforona en al menos dos etapas, transformándose este al principio, en una primera etapa, completa o parcialmente en nitrilimina de isoforona, que se hidrogena como sustancia pura, o en mezcla con otros componentes, y en caso dado nitrilo de isoforona no transformado, en al menos una etapa subsiguiente en presencia de al menos amoniaco, hidrógeno y un catalizador para dar isoforondiamina.

40 Sorprendentemente se descubrió que las cargas por sección transversal del reactor en la hidrogenación, menores o iguales a 4 kg/m²*s, resuelven las tareas que se plantean según la invención. Por consiguiente, el dato de carga por sección transversal, en especial en el caso de una hidrogenación aminante de varias etapas, se refiere solo al paso, o bien a los pasos en el/los que se emplea hidrógeno como educto.

45 La carga por sección transversal del reactor se calcula por medio de la Fórmula (1) a través de la sección transversal A del reactor (unidad [m²]) y el flujo másico \dot{m} (unidad: [kg/s]) de eductos líquidos, o bien disueltos, amoniaco, y en caso dado disolventes y/u otros componentes de reacción líquidos (por ejemplo reflujos). En el cálculo de la carga por sección transversal no se considera la fase gaseosa de la reacción (por ejemplo hidrógeno, gases inertes).

$$\text{Carga por sección transversal} = \frac{\dot{m}}{A} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad (1)$$

5 Se pueden obtener resultados especialmente buenos en especial para la síntesis de isoforondiamina a partir de nitrilo de isoforona o nitrilimina de isoforona y para la síntesis de TMD a partir de 2,4,4-trimetil-hexametilendinitrilo y 2,2,4-trimetil-hexametilendinitrilo si la carga por sección transversal asciende a 0,01 hasta 4,0 kg/m²*s, de modo más preferente 0,05 a 3,0 kg/m²*s, y de modo muy especialmente preferente de 0,05 a 2,0 kg/m²*s.

El procedimiento según la invención se realiza preferentemente en un reactor tubular. Preferentemente se trata de un reactor de lecho fijo. De modo muy especialmente preferente, el reactor es un reactor de lecho de goteo.

10 Según la invención, el reactor se acciona en un régimen continuo, es decir, en el caso del procedimiento según la invención se trata de un procedimiento continuo. Los eductos líquidos, o bien disueltos, amoniaco, en caso dado necesario, y en caso dado disolvente y/u otros componentes líquidos, recorren el reactor solo una vez sin recirculación directa de componentes de reacción líquidos. Sin embargo, es posible que los componentes que han reaccionado de manera incompleta, amoniaco y/o disolvente presente en caso dado, se alimenten al reactor tras separación de la corriente de eductos antes de la entrada.

15 De modo especialmente preferente, en especial en el caso de hidrogenación de nitrilo de isoforona o nitrilimina de isoforona, la proporción de corriente de circulación respecto a corriente de eductos alimentada se sitúa en el intervalo de 0:1 a 0,49:1, de modo más preferente en el intervalo de 0:1 a 0,25:1, de modo muy especialmente preferente en el intervalo de 0:1 a 0,1:1.

20 La hidrogenación, en especial la hidrogenación aminante de nitrilo de isoforona o nitrilimina de isoforona, se efectúa preferentemente a temperaturas entre 20 y 150°C, de modo especialmente preferente 40 y 130°C, y presiones de 0,3 a 50 MPa, preferentemente 5 a 30 MPa.

La hidrogenación se puede efectuar en presencia o ausencia de un disolvente. La hidrogenación se efectúa preferentemente en presencia de un disolvente. Como disolvente se pueden emplear disolventes conocidos por el especialista y empleables bajo las condiciones citadas anteriormente. La hidrogenación se efectúa preferentemente en disolventes orgánicos y/o en amoniaco líquido.

25 Una forma preferente de realización del procedimiento según la invención es un procedimiento para la producción de isoforondiamina en un proceso de dos o más etapas: en la primera etapa se transforma al menos una parte de IPN empleado en nitrilimina de isoforona en presencia o ausencia de catalizador de iminación o disolvente mediante reacción con amoniaco. La conversión de IPN a IPNI asciende preferentemente a más de 80 %, de modo especialmente preferente más de 90 %, de modo muy especialmente preferente más de 95 %, tras la iminación.

30 En al menos otra, preferentemente en una segunda etapa, el producto de reacción de la primera etapa se hidrogena tal como se produce, o tras un tratamiento posterior y/o una adición de amoniaco adicional, en presencia de amoniaco e hidrógeno y en presencia o ausencia de un disolvente orgánico, a una temperatura de 20 a 150°C, preferentemente 40 a 130°C, y una presión de 0,3 a 50 MPa, preferentemente 5 a 30 MPa, en presencia de al menos un catalizador de hidrogenación.

35 En otra forma de realización preferente, la reacción de IPN para dar IPDA se efectúa en tres espacios de reacción separados entre sí. En el primer espacio de reacción se efectúa la reacción de IPN para dar nitrilimina de isoforona con amoniaco excedente en catalizadores de iminación a temperaturas entre 20 y 150°C y presiones entre 5 y 30 MPa. En el segundo espacio de reacción, los productos de reacción formados se hidrogenan con hidrógeno en presencia de amoniaco excedente en catalizadores de hidrogenación a temperaturas entre 20 y 130°C y presiones de 5 a 30 MPa. En el tercer espacio de reacción, los productos de reacción formados se hidrogenan en los catalizadores a emplear según la invención a temperaturas entre 100 y 160°C y presiones de 5 a 30 MPa.

45 Para acelerar el ajuste de equilibrio de la reacción de iminación es preferente emplear un catalizador de iminación. A tal efecto se pueden emplear los catalizadores de iminación conocidos según el estado de la técnica. A modo de ejemplo, son catalizadores apropiados intercambiadores iónicos inorgánicos u orgánicos (véase el documento EP 0 042 119 B1), heteropolíácidos soportados (véase el documento DE 44 26 472 A1), óxidos metálicos ácidos, en especial óxido de aluminio y dióxido de titanio (véase el documento EP 0 449 089 B1), organopolisiloxanos que contienen grupos ácido sulfónico (DE 19627265.3) y zeolitas ácidas, así como carbón activo (EP 0 623 585 A1). En el caso de empleo de un catalizador de iminación, la temperatura de reacción se sitúa entre 10 y 150°C, preferentemente entre

30 y 130°C, y de modo muy especialmente preferente entre 40 y 100°C. La presión se sitúa entre la presión propia de la mezcla y 50 MPa. La reacción de iminación se realiza preferentemente a la presión a la que se realiza también la hidrogenación subsiguiente.

5 Aunque la iminación de nitrilo de isoforona con amoniaco líquido se realiza preferentemente sin adición de otros disolventes, también se puede trabajar en presencia de disolventes adicionales. Son apropiados alcoholes monovalentes con 1 a 4 átomos de C, en especial metanol, así como éteres, especialmente THF, MTBE y dioxano.

10 En la etapa de iminación, por mol de IPN empleado se utilizan entre 1 y 500 moles, preferentemente 5 y 200 moles, de modo especialmente preferente entre 5 y 100 moles de amoniaco. Las cargas de catalizador típicas se sitúan en el intervalo de 0,01 a 10 kg de IPN por kg de catalizador y hora, preferentemente 0,5 a 10, y de modo especialmente preferente 0,5 a 5 kg de IPN por kg de catalizador y hora.

En la iminación en presencia de un catalizador de iminación, el catalizador se puede presentar en forma de un catalizador en suspensión o catalizador de lecho fijo. Es ventajoso el empleo de catalizadores de lecho fijo. En una forma de realización especialmente preferente se conducen IPN y amoniaco continuamente de abajo hacia arriba a través de un tubo de reacción cargado con catalizador de iminación.

15 La hidrogenación, en especial la hidrogenación de nitrilo de isoforona o nitrilimina de isoforona o de 2,4,4-trimetil-hexametilendinitrilo y 2,2,4-trimetil-hexametilendinitrilo, se efectúa preferentemente a temperaturas entre 20 y 150°C, de modo especialmente preferente 40 y 130°C, y presiones de 0,3 a 50 MPa, preferentemente 5 a 30 MPa. También es posible realizar la hidrogenación en presencia de disolventes, en especial en presencia de los disolventes presentes en una etapa de iminación previa. La ventaja esencial en el caso de empleo de un disolvente consiste en que la
20 hidrogenación se puede realizar a presiones menores entre 0,3 y 10 MPa.

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

25 En una forma de realización preferente, la hidrogenación se efectúa en amoniaco líquido como disolvente. Por mol de compuesto nitrílico a hidrogenar, preferentemente por mol de nitrilo de isoforona, nitrilimina de isoforona, 2,4,4-trimetil-hexametilendinitrilo o 2,2,4-trimetil-hexametilendinitrilo, se emplean entre 1 y 500 moles, preferentemente 5 y 200 moles, de modo especialmente preferente entre 5 y 100 moles de amoniaco. Convenientemente, en el caso de una iminación previa, en la hidrogenación se puede emplear la cantidad de amoniaco que se ajustó en la etapa previa. No
30 obstante, la proporción de amoniaco también se puede aumentar al valor deseado antes de la hidrogenación mediante adición de amoniaco complementario.

35 Como catalizadores para la hidrogenación, en principio se pueden emplear todos los catalizadores que catalizan la hidrogenación de grupos nitrilo y/o imina con hidrógeno. Preferentemente se emplea un catalizador de lecho fijo como catalizador. De modo muy especialmente preferente, el catalizador de lecho fijo se emplea en régimen de lecho de goteo en el procedimiento según la invención.

40 Son catalizadores especialmente apropiados catalizadores de níquel, cobre, hierro, paladio, rodio, rutenio y cobalto, muy especialmente catalizadores de rutenio y cobalto. Para el aumento de la actividad, la selectividad y/o la 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, Cr, Ni, V, Ga, In, Bi, Ti, Zr y Mn, así como las tierras raras. 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 Ca, así como ácido fosfórico o ácido sulfúrico, así como sus compuestos.

45 Los catalizadores se pueden emplear en forma de polvos o cuerpos moldeados, como por ejemplo productos de extrusión o polvos prensados. Se pueden aplicar catalizadores de contacto pleno, catalizadores de tipo Raney o catalizadores soportados. Son preferentes catalizadores de tipo Raney y catalizadores soportados. Son materiales soporte apropiados, por ejemplo, dióxido de silicio, óxido de aluminio, alumosilicatos, dióxido de titanio, dióxido de circonio, kieselgur, óxidos mixtos de aluminio-silicio, óxido de magnesio y carbón activo. El metal activo se puede aplicar sobre el soporte de modo conocido por el especialista, como por ejemplo mediante impregnación, pulverización o precipitación. Según tipo de producción de catalizador son necesarios otros pasos de preparación conocidos por el
50 especialista, como por ejemplo secado, calcinación, moldeo y activación. Para el moldeo se pueden añadir opcionalmente otros adyuvantes, como por ejemplo grafito o estearato de magnesio.

Es preferente acondicionar los catalizadores de hidrogenación a emplear antes de su empleo en la hidrogenación, en primer lugar con amoniaco. A tal efecto, los catalizadores se ponen en contacto con amoniaco o con mezclas de amoniaco y uno o varios disolventes. El acondicionamiento se efectúa preferentemente tras incorporación de los catalizadores en el reactor de hidrogenación, pero también se puede efectuar antes de la incorporación de los catalizadores. Para el acondicionamiento se emplean entre 0,2 y 3, preferentemente 0,5 y 2 m³ de amoniaco por m³ de catalizador y hora. Habitualmente se trabaja a temperaturas entre 20 y 150°C, preferentemente 40 a 130°C. De modo especialmente preferente se recorre una rampa de temperatura a la que se calienta el catalizador, comenzando a temperatura moderadamente elevada, preferentemente entre 20 y 50°C, lentamente hasta la temperatura de reacción deseada posteriormente para la hidrogenación, preferentemente 20 a 150°C. El acondicionamiento se realiza preferentemente en presencia de hidrógeno, comprendiendo la presión parcial de hidrógeno empleado en el reactor el intervalo de 0,1 a 50 MPa, preferentemente 5 a 40 MPa, de modo especialmente preferente 10 a 30 MPa. El intervalo de tiempo de acondicionamiento es dependiente de la cantidad de amoniaco empleada y se sitúa preferentemente entre 1 y 48 horas, de modo especialmente preferente entre 12 y 24 horas.

Para la hidrogenación se emplea preferentemente un catalizador de tipo Raney. Tras la activación, un catalizador especialmente preferente presenta en su totalidad la siguiente composición en porcentaje en peso (% en peso), sumándose las proporciones para dar 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

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

El catalizador preferente está constituido por una aleación metálica, estando activada la aleación metálica en la superficie mediante bases. El grosor de capa de la capa activada en la superficie de partículas del catalizador asciende preferentemente a 50 hasta 1.000 micrómetros (µm). No obstante, este puede ser también mayor o menor. Por consiguiente, en la superficie se encuentra la composición de catalizador catalíticamente activa. No obstante, también en el ámbito de la invención es posible lixiviar la partícula de catalizador total casi por completo o completamente.

Los tamaños de partícula indicados pueden presentar también una distribución de tamaño estadística dentro del intervalo. En este caso, corresponden a la invención distribuciones limitadas, así como anchas.

La determinación de tamaños de partícula se describe en el documento DIN ISO 9276-1 (septiembre de 2004) y 9276-2 (febrero de 2006) y 9276-4 (febrero de 2006) y 9276-6 (enero de 2012). Además se encuentran datos exactos sobre la definición de tamaños de partícula, la distribución de tamaños de partícula y 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, la distribución de tamaños de partícula y la medición de tamaños de partícula se pueden determinar mediante procedimientos con láser (ISO 13320, 2012), procedimientos lumínicos o procedimientos de imagen.

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 único o reiterado. Los catalizadores producidos de este modo presentan una distribución estadística en los tamaños de partícula, habitualmente en forma de una distribución de Gauss. Son posibles distribuciones simétricas, pero también asimétricas.

Se describen métodos apropiados y descripciones del análisis por tamizado en:

la norma DIN 66165-1:1987-04 análisis de tamaños de partícula; análisis por tamizado; bases, y en la norma DIN 66165-2:1987-04 análisis de tamaños de partícula; análisis por tamizado; realización.

Paul Schmidt, Rolf Körber, Matthias Coppers: Sieben und Siebmaschinen: Grundlagen und Anwendung. Wiley-VCH Verlag, 2003, ISBN 9783527302079, capítulo 4.4: Analysesiebung. Jörg Hoffmann: Handbuch der Messtechnik. Hanser Verlag, 2007, ISBN 978-3-446-40750-3, capítulo 3.12.16.2.1.

Métodos generales de obtención de catalizador para la hidrogenación:

a) Producción de la aleación

5 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 vierte para el tratamiento posterior, por ejemplo para dar lingotes.

b) Producción de los granulados

10 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 posteriormente a través de un molino de cilindros. A través de un paso de tamizado se obtiene la distribución de tamaños de granulado deseada mediante la selección de los correspondientes tamices (por ejemplo 3-7 mm).

c) Activación del catalizador

15 La activación del catalizador se efectúa en aparatos apropiados. En este caso se pueden emplear bases orgánicas o inorgánicas. Preferentemente se emplea una lejía (por ejemplo hidróxido sódico), diluyéndose una parte de aluminio de la aleación, bajo formación de hidrógeno y lejía de aluminato. La concentración de la lejía se puede situar entre 5 y 30 % en peso, y la temperatura de reacción entre 50 y 100°C. El grado de activación se determina a través de la temperatura y el tiempo de reacción. En este caso, el tiempo de reacción es variable y dependiente de las condiciones de reacción y del grado de activación deseado. Tras la activación, el catalizador se lava con agua y a continuación se almacena bajo el agua.

20 En el paso de procedimiento a) se pueden producir otras composiciones mediante la correspondiente selección de cantidades de metal.

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

25 Para el aumento de la actividad, la selectividad y/o la 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 de que estén contenidos tales compuestos en una cantidad como máximo de 5 % en peso, la proporción de metal Co y Al, así como, en caso dado, Cr y Ni, citado anteriormente, se reduce de modo correspondiente en el catalizador, sumándose entonces las proporciones de Co y Al, así como, en caso dado Cr y Ni, tras la activación para dar al menos 30 95 % en peso, referido a los metales contenidos.

Ejemplos

Producción de catalizador, co-cogranulado:

a) Producción de la aleación

35 La producción de la aleación se efectúa en un horno de inducción. En este caso se funden los metales a 1.500°C en las cantidades correspondientes. La fusión acabada se funde para dar lingotes para el tratamiento posterior.

b) Producción de los granulados

40 Los lingotes de aleación se desmenuzan previamente mediante una trituradora de mandíbula y se molturan posteriormente mediante un molino de cilindros. A través de un paso de tamizado se obtiene la distribución de tamaños de granulado deseada mediante la selección de los correspondientes tamices.

c) Activación del catalizador

5 La activación del catalizador se puede efectuar en un aparato de laboratorio de vidrio estándar, por ejemplo en un vaso. Se añadió una lejía acuosa (por ejemplo hidróxido sódico) a los granulados bajo agitación. Durante la activación, los granulados se encuentran en una cesta de catalizador. Mediante un proceso exotérmico se diluye una parte de aluminio de la aleación, bajo formación de hidrógeno y lejía de aluminato sódico. La concentración de la lejía empleada se situaba en 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, el catalizador se lava con agua y a continuación se almacena bajo el 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 100 % en peso, referido a los metales contenidos:

Cobalto:	55 % en peso
Aluminio:	42 % en peso
Cromo:	1 % en peso
Níquel:	2 % en peso

10 Se empleó una fracción de tamizado con tamaños de partícula de catalizador, es decir, las partículas de granulado con una distribución estadística entre 2,0 y 5,0 milímetros (mm), pudiéndose situar hasta 10 por ciento de las partículas también fuera del citado intervalo del citado límite inferior o límite superior, pero también respectivamente hasta 10 por ciento fuera del citado intervalo del citado límite inferior y límite superior.

Producción de IPDA

15 Los catalizadores para la producción de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (isoforondiamina, IPDA) a partir de 3-ciano-3,5,5-trimetilciclohexanona (nitrilo de isoforona, IPN) se examinan sobre su eficacia catalítica en un procedimiento de dos etapas.

20 En la primera etapa de reacción se transformó nitrilo de isoforona, en presencia de un catalizador de iminación a 45°C con amoníaco, al menos parcialmente en 3-ciano-3,5,5-trimetilciclohexanoimina, y en la segunda etapa de reacción se hidrogenó en condiciones aminantes en un catalizador de hidrogenación a una temperatura de 100°C y una presión de 250 bar con hidrógeno en presencia de amoníaco. Cada etapa de producción se realizó en un reactor separado con temperado individual. No obstante, en este caso ambos reactores estaban conectados en serie.

25 El reactor de hidrogenación empleado tiene un diámetro interno de 2 cm y se cargó con 37 ml de catalizador a examinar. La disolución de empleo de IPN (14,6 % en peso) y amoníaco (85,4 % en peso) se bombeó con una corriente volumétrica de 108 ml/h de arriba hacia abajo a través del tubo de reacción, lo que corresponde a una carga por sección transversal de 0,06 kg/m²*s. El hidrógeno se añadió por separado con una corriente volumétrica de 40 NI/h, igualmente desde arriba. La disolución de producto se recogió en un recipiente de separación por debajo del reactor, y se analizó respecto a su composición por medio de cromatografía de gases. El resultado se indica en la Tabla 1.

Tabla 1:

Temperatura	Carga por sección transversal	Rendimiento en IPDA / GC-%	Conversión
100°C	0,06 kg/m ² *s	96,9 %	99,9 %

30

Producción de TMD

Los catalizadores para la producción de trimetil-hexametilendiamina (TMD) a partir de trimetil-hexametilendinitrilo (TMN) se examinan sobre su eficacia catalítica en un procedimiento de una etapa, continuo.

35 En la reacción se hidrogenó TMN en un catalizador de hidrogenación (granulado de cobalto) a una temperatura de 80°C y una presión de 250 bar con hidrógeno en presencia de amoníaco como disolvente.

40 El reactor de hidrogenación empleado tiene un diámetro interno de 2 cm y se cargó con 42 ml de catalizador a examinar. La disolución de empleo de TMN (14,6 % en peso) y amoníaco (85,4 % en peso) se bombeó con una corriente volumétrica de 120 ml/h de arriba hacia abajo a través del tubo de reacción, lo que corresponde a una carga por sección transversal de 0,08 kg/m²*s. El hidrógeno se añadió por separado con una corriente volumétrica de 40 NI/h, igualmente desde arriba. La disolución de producto se recogió en un recipiente de separación por debajo del

ES 2 792 073 T3

reactor, y se analizó respecto a su composición por medio de cromatografía de gases. El resultado se indica en la Tabla 2.

Tabla 2:

Temperatura	Carga por sección transversal	Rendimiento en TMD / GC-%	Conversión
80°C	0,08 kg/m ² *s	91,3 %	99,9 %

5

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la hidrogenación de compuestos nitrílicos seleccionados a partir de

- mezclas de 2,4,4-trimetil-hexametilendinitrilo y 2,2,4-trimetil-hexametilendinitrilo,
- nitrilo de isoforona y
- 5 - nitrilimina de isoforona,

para dar compuestos amínicos, caracterizado por que la carga por sección transversal del reactor en la hidrogenación es menor o igual a 4,0 kg/m²*s, referido a la fase líquida.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se hidrogena nitrilo de isoforona en condiciones aminantes para dar isoforondiamina.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que

- A) se hidrogena nitrilo de isoforona directamente en una etapa en presencia de amoníaco, hidrógeno, un catalizador, y en caso dado otros aditivos, en presencia o ausencia de disolventes orgánicos, en condiciones aminantes para dar isoforondiamina; o
- 15 B) se hace reaccionar nitrilo de isoforona en al menos dos etapas, transformándose este al principio, en una primera etapa, completa o parcialmente en nitrilimina de isoforona, que se hidrogena como sustancia pura, o en mezcla con otros componentes, y en caso dado nitrilo de isoforona no transformado, en al menos una etapa subsiguiente en presencia de al menos amoníaco, hidrógeno y un catalizador para dar isoforondiamina.

20 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la carga por sección transversal asciende a 0,01 hasta 4,0 kg/m²*s, de modo más preferente 0,05 a 3,0 kg/m²*s, y de modo muy especialmente preferente 0,05 a 2,0 kg/m²*s.

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la proporción de corriente de circulación respecto a corriente de eductos alimentada se sitúa en el intervalo de 0:1 a 0,49:1.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la hidrogenación se realiza a temperaturas entre 20 y 150°C y presiones de 0,3 a 50 MPa.

25 7.- Procedimiento según la reivindicación 2 o 3, caracterizado por que el procedimiento para la producción de isoforondiamina se realiza en dos o más etapas, y por que en la primera etapa se transforma nitrilo de isoforona, en presencia o ausencia de catalizador de iminación o disolvente, en nitrilimina de isoforona mediante reacción con amoníaco.

30 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que el producto de reacción de la primera etapa se hidrogena en presencia de amoníaco e hidrógeno y en presencia o ausencia de un disolvente orgánico a una temperatura de 20 a 150°C y una presión de 0,3 a 50 MPa en presencia de al menos un catalizador de hidrogenación.

9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que, para la hidrogenación, se emplea un catalizador seleccionado a partir del grupo constituido por catalizadores de níquel, cobre, hierro, paladio, rodio, rutenio y cobalto.

35 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que el catalizador de hidrogenación se selecciona a partir del grupo constituido por catalizadores de tipo Raney y catalizadores soportados.

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que el catalizador, tras la activación, presenta en su totalidad una composición en porcentaje en peso, referido a todas las proporciones de 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