



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 11 063 T2 2006.05.04**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 317 410 B1**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C07C 209/36 (2006.01)**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 11 063.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP01/07478**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 962 802.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/000598**

(86) PCT-Anmeldetag: **29.06.2001**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **03.01.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.06.2003**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **25.05.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.05.2006**

(30) Unionspriorität:

**MI001457 29.06.2000 IT**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(73) Patentinhaber:

**Dow Global Technologies, Inc., Midland, Mich., US**

(72) Erfinder:

**FORLIN, Anna, I-Vigonza, IT; BECCARI, Antonio,  
I-Caorle, IT**

(74) Vertreter:

**Betten & Resch, 80333 München**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AROMATISCHEN AMINEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Diese Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines aromatischen Amins. Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines aromatischen Diamins, insbesondere von m-Toluoldiamin.

**[0002]** Verfahren zur Herstellung von aromatischen Aminen durch Hydrierung der entsprechenden Nitro-Verbindungen sind beispielsweise bekannt aus DE 1 542 544, BE 631 964, FR 1 359 438, GB 768 111 und US 3 935 264; 4 387 247; 4 717 774; 5 563 296; 5 728 880 und 5 849 947.

**[0003]** Bei diesen Verfahren werden aromatische Derivate, die zwei oder mehr Nitrogruppen enthalten, mit Wasserstoff oder einem anderen reduzierenden Gas, wie z.B. Schwefelwasserstoff, bei einer hohen Temperatur und unter Druck umgesetzt in Gegenwart von Katalysatoren, ausgewählt aus schweren Übergangsmetallen, wie z.B. Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Silber oder Cäsium, die als solche oder auf inerten Trägern oder in Form von Oxiden, Hydroxiden oder Carbonaten verwendet werden. Die Reaktion kann in Gegenwart von Lösungsmitteln, im Allgemeinen Wasser, aliphatischen Alkoholen oder Mischungen davon, und gegebenenfalls in Gegenwart von Adjuvantien zur Reduktion der Nitrogruppe zu der Amingruppe, wie z.B. Kohlenmonoxid, durchgeführt werden. Die Reaktion wird im Allgemeinen in gerührten Reaktionsbehältern durchgeführt, in denen der Katalysator in fein verteilter Form in Suspension gehalten und in kontinuierlicher Weise zusammen mit den gebildeten Aminen extrahiert wird.

**[0004]** Ein Nachteil mindestens einiger dieser Verfahren zur Herstellung von aromatischen Di- oder Polyaminen, wie z.B. m-Toluoldiamin, besteht darin, dass sie ein Endprodukt ergeben, in dem zahlreiche Reaktionsnebenprodukte enthalten sind, die als Ergebnis der Arbeitsbedingungen in den Reaktionsbehältern, insbesondere bei hoher Temperatur und unter Druck, ebenfalls gebildet werden. Diese Reaktionsnebenprodukte setzen nicht nur die Ausbeute an dem gewünschten Produkt herab, sondern verunreinigen auch das gewünschte Produkt. Der Mangel an Reinheit des gewünschten Produkts ist unerwünscht im Hinblick auf die nachfolgende Verarbeitung und kann einen nachteiligen Einfluss auf die Betriebssicherheit der Produktionsanlagen haben.

**[0005]** In US 5 563 296 ist ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Aminen beschrieben, bei dem, obgleich es bei hoher Temperatur, im Allgemeinen zwischen 120 und 220 °C, durchgeführt wird, die Bildung von sekundären Reaktionen in signifikanter Weise vermindert ist. Dieses Verfahren umfasst die Einführung einer aromatischen Verbindung, die zwei oder mehr Nitrogruppen enthält, von Wasserstoff und

des Katalysators in einen Reaktor vom "Jet-Loop-Typ", in dem der Mischeffekt durch ein Venturi-Rohr erzielt wird, dessen Diffusor in die Reagens-Suspension eintaucht. Letztere wird ihrerseits kontinuierlich extrahiert mittels einer Pumpe und teilweise in das Venturi-Rohr recycliciert, das als Einrichtung zum Absaugen der Reagentien und Mischen derselben mit dem in der Suspension dispergierten Katalysator verwendet wird. Die am Boden des Reaktors extrahierte Suspension wird in einem Wärmeaustauscher außerhalb des Reaktionsbehälters gekühlt, bevor sie in das Venturi-Rohr recycliciert wird, um die Reaktionswärme zu eliminieren.

**[0006]** In DE 19 857 409 ist ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Aminen beschrieben, bei dem ein Loop-Reaktor mit einem Top-Spray verwendet wird.

**[0007]** Die Anmelderin hat nun ein Verfahren zur Herstellung eines aromatischen Amins gefunden, das, ohne dass die Verwendung spezieller Reaktionsbehälter-Typen erforderlich ist, wie im Falle des in US 5 563 296 beschriebenen Verfahrens, die Gewinnung eines Produkts mit einer hohen Reinheit aus einem traditionellen Reaktionsbehälter erlaubt.

**[0008]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines aromatischen Amins, das umfasst:

- a) das Einführen einer aromatischen Verbindung, die mindestens zwei Nitrogruppen aufweist, in eine Reaktionszone und das Inkontaktbringen der Verbindung mit einem Katalysator;
- b) das Hindurchleiten eines reduzierenden Gases, vorzugsweise in einem kontinuierlichen Strom, durch die Reaktionszone, um das Gas mit der genannten Verbindung in Kontakt zu bringen;
- c) das Reduzieren der Nitrogruppen zu Amingruppen in Gegenwart des Katalysators, der ein auf einen Träger aufgebracht aktives Metall umfasst, bis ein Umwandlungsgrad erreicht ist, bei dem der Gehalt an Reaktionszwischenprodukten 30 Gew.-% oder weniger, vorzugsweise 10 Gew.-% oder weniger, beispielsweise 5 bis 10 Gew.-%, beträgt, bezogen auf das Gewicht des aromatischen Amins;
- d) das Austragen eines ersten Stroms aus der Reaktionszone und das Recyclicieren des ersten Stroms in die Reaktionszone;
- e) das Austragen eines zweiten Stroms, der das gewünschte aromatische Aminprodukt und 30 Gew.-% oder weniger, vorzugsweise 10 Gew.-% oder weniger, beispielsweise 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des aromatischen Amins, Reaktionszwischenprodukte umfasst, aus der Reaktionszone;
- f) das Gewinnen des aromatischen Amins in einer Reinheit von mehr als 99 und einer Mischung, die mindestens 50 Gew.-% aromatisches Amin und

bis zu 50 Gew.-% Reaktionszwischenprodukte enthält, aus dem Strom der Stufe (e); und g) das Einführen der Mischung aus der Stufe (f) in die Reaktionszone.

**[0009]** Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt.

**[0010]** Die Reaktionszone ist definiert durch einen Reaktionsbehälter, der mit einer Einrichtung zur Rührung der Komponenten in der Reaktionszone, beispielsweise mit einem Rührer, ausgestattet ist. Der erste Strom wird zweckmäßig aus dem Boden der Reaktionszone abgezogen. Der erste Reaktionsstrom wird zweckmäßig mittels einer kontinuierlichen geschlossenen Recycle-Schleife in die Reaktionszone im Kreislauf zurückgeführt. Vor dem Wiedereintritt in die Reaktionszone wird vorzugsweise mittels eines Wärmeaustauschers Wärme aus dem ersten Strom abgezogen, um so die Temperatur in der Reaktionszone zu regulieren.

**[0011]** Der Katalysator kann in irgendeiner geeigneten Form für den Kontakt mit der aromatischen Verbindung vorliegen, um die Reduktion der Verbindung zu katalysieren, vorzugsweise liegt er jedoch in feinteiliger, insbesondere in fein unterteilter Form vor.

**[0012]** Bei einer bevorzugten Ausführungsform liegt der Katalysator in Form einer Suspension vor, die einen feinteiligen Katalysator enthält, der in einem Reaktionsmedium dispergiert ist. Vorzugsweise umfasst das Reaktionsmedium Wasser. Zweckmäßig lässt man das reduzierende Gas durch die Suspension hindurchperlen und mit der aromatischen Verbindung in Kontakt kommen.

**[0013]** Vorzugsweise wird in der Stufe (e) des erfindungsgemäßen Verfahrens der zweite Strom mittels einer Filterkartusche, welche in die den Katalysator enthaltende Suspension eintaucht, aus der Reaktionszone entfernt.

**[0014]** Das reduzierende Gas umfasst zweckmäßig Wasserstoff und bei einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich dabei im Wesentlichen um reinen Wasserstoff.

**[0015]** Das während der Reduktionsreaktion gebildete Zwischenprodukt ist in der Regel ein Aminnitrit, das heißt eine Verbindung, die aus dem aromatischen Reagens nur teilweise reduziert worden ist.

**[0016]** Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines aromatischenamins ist besonders geeignet für die Herstellung von m-Toluoldiamin, wobei man von Dinitrotoluol ausgeht. In diesem Fall kann je nach Wunsch ein gerührter Reaktor (CSTR) oder ein Kolonnenreaktor verwendet werden, in dessen Kopf das Dinitrotoluol-Reagens eingeführt wird und in des-

sen Bodenabschnitt das reduzierende Gas mittels eines Mikroblasendiffusors eingeführt wird. In einem solchen Kolonnenreaktor kommen die Reagentien in einem Reaktionsmedium in Art eines Gegenstroms mit dem Reagens in Kontakt, das langsam nach unten sinkt als Folge der Mikroblasen des reduzierenden Gases, die aufsteigen, und mit dem reduzierenden Gas selbst.

**[0017]** Im Falle von Dinitrotoluol wird während der Reaktion das Dinitrotoluol zuerst zu Aminonitrotoluol reduziert. Im Falle von 2,4-Dinitrotoluol umfasst das Zwischenprodukt 4-Amino-2-nitrotoluol- und 2-Amino-4-nitrotoluol-Isomere von m-Toluoldiamin. Um ein teilweise reduziertes Produkt zu erhalten, ist es bevorzugt, mit Molverhältnissen von reduzierendem Gas zu aromatischer Verbindung von beispielsweise Wasserstoff zu Dinitrotoluol von 5 bis 10 zu arbeiten.

**[0018]** Zweckmäßig ist die aus dem unteren Abschnitt des Reaktionsbehälters ausgetragene Suspension im Wesentlichen frei von hochsiedenden Nebenprodukten. Sie wird vorzugsweise kontinuierlich extrahiert, beispielsweise mittels einer Pumpe, die zur Verarbeitung einer Suspension geeignet ist, in einem Wärmeaustauscher gekühlt, um die Reaktionswärme zu eliminieren oder zu vermindern, und anschließend wird sie in den Reaktionsbehälter im Kreislauf zurückgeführt. Die Recyclisierung ermöglicht in vorteilhafter Weise die Regulierung der Temperatur im Innern des Reaktionsbehälters und fördert auch die Homogenisierung der Suspension und schafft damit einen besseren Kontakt zwischen den Reagentien und dem Katalysator.

**[0019]** Außer zur Reduktion von Dinitrotoluol zu m-Toluoldiamin ist das erfindungsgemäße Verfahren auch geeignet zur Reduktion anderer aromatischer Verbindungen, die Nitrogruppen enthalten, wie z.B. von Dinitrotoluol und seinen entsprechenden Isomeren und Dinitroxylolen.

**[0020]** In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann jeder beliebige Katalysator, der in der Lage ist, die Reduktion von Nitrogruppen zu Amingruppen zu katalysieren, verwendet werden. Beispiele für Katalysatoren, die besonders geeignet sind für diesen Zweck sind Metalle, die zur Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente gehören, wie z.B. Eisen, Nickel, Kobalt, Ruthenium, Palladium und Platin. Vorzugsweise ist der Katalysator auf ein inertes Material als Träger, wie z.B. Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid, aufgebracht. Ein besonders bevorzugter Katalysator gemäß der vorliegenden Erfindung ist Palladium auf einem Kohlenstoffträger. Der Katalysator liegt zweckmäßig in Form von Teilchen mit einer durchschnittlichen Dimension von 10 bis 100 µm vor. Der Katalysator enthält zweckmäßig ein Metall der Gruppe VIII, beispielsweise Palladium, in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew./Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht

des Katalysators.

**[0021]** Die Recyclisierungs-Strömungsrate des ersten Stroms in der Stufe (d) und seine Temperatur werden zweckmäßig so eingestellt, dass eine Temperatur von 120 bis 220 °C in der Reaktionszone aufrechterhalten wird. Der Druck im Innern der Reaktionszone beträgt zweckmäßig 0,1 bis 10 MPa, vorzugsweise 0,1 bis 5 MPa.

**[0022]** Der zweite Strom wird vorzugsweise in ein System zur Abtrennung (Gewinnung) des aromatischen Amins, beispielsweise in einen Destillationsprozess, vorzugsweise eine Destillationskolonne unter Vakuum eingeführt. Um die Bildung von schweren Produkten zu vermeiden oder zu vermindern, wird der Destillationsprozess zweckmäßig unter Vakuum bei einem Druck von 10 bis 20 mmHg und bei einer Temperatur im unteren Abschnitt im Falle einer Kolonne von 150 bis 160 °C durchgeführt.

**[0023]** Als Alternative zu einer Destillation kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren der zweite Strom, der aus der Reaktionszone abgezogen wird, in eine Kristallisationseinheit eingeführt werden, in der das aromatische Amin kristallisiert wird, beispielsweise bei einer Temperatur von 90 bis 110 °C, und anschließend auf eine dem Fachmann allgemein bekannte Weise abgetrennt werden. In beiden Fällen, bei der Destillation unter Vakuum und bei der Kristallisation, wird die restliche Mischung, die mindestens 50 % aromatisches Amin und bis zu 50 Gew.-% Zwischenprodukt enthält, vorzugsweise in einem Verhältnis von 50/50 in die Reaktionszone im Kreislauf zurückgeführt.

**[0024]** Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

#### Beispiel 1

**[0025]** 18 000 kg/h 2,4-Dinitrotoluol wurden in den oberen Abschnitt eines gerührten CSTR-Reaktionsbehälters mit einem Volumen von 30 m<sup>3</sup> eingeführt und 1187 kg/h Wasserstoff wurden in der Nähe des Bodens mittels eines Blasendistributors zugeführt.

**[0026]** Eine wässrige Suspension, die 1 Gew.-% festen Katalysator enthielt, bestehend aus Kohlenstoff-Teilchen, auf denen 5 Gew.-% Palladium verteilt waren, war innerhalb des Reaktors enthalten. Die Katalysatorpartikel hatte eine durchschnittliche Größe von 30 µm und eine Oberflächengröße von 900 m<sup>2</sup>/g.

**[0027]** Im Innern des Reaktors wurden eine Temperatur von 135 °C und ein Druck von 0,4 MPa aufrechterhalten.

**[0028]** 90 m<sup>3</sup>/h Suspension wurden aus dem Boden

des Reaktors ausgetragen, in einem äußeren Kühler auf 90 °C abgekühlt und in den Kopf des Reaktors im Kreislauf zurückgeführt. Eine wässrige Lösung, die 90 % 2,4-Toluoldiamin (TDA) und 10 % 2-Amino-4-nitrotoluol (AMN) enthielt, wurde mittels Filterpatronen, die in die Suspension eintauchten, extrahiert und in den Boden einer Destillationskolonne, die bei 10 mmHg und einer Temperatur von 150 °C betrieben wurde, eingeführt.

**[0029]** 11,945 kg/h 2,4-Toluoldiamin (TDA) mit einer Reinheit von < 99 % wurden aus dem Kopf der Kolonne abgezogen und aus dem Boden wurde eine wässrige Lösung abgezogen, die AMN und TDA (im Verhältnis 50/50) enthielt, und in den Reaktor im Kreislauf zurückgeführt.

#### Beispiel 2

**[0030]** Die wässrige Lösung, die mittels der Filterpatronen aus dem Reaktor gemäß Beispiel 1 extrahiert worden war, die eine Zusammensetzung aus 90 % TDA, 8 % AMN und 2 Wasser aufwies, wurde in einen statischen Fallfilm-Kristallisor eingeführt, der bei einer Temperatur von etwa 90 bis 110 °C betrieben wurde.

**[0031]** Die Beschickung (10 Teile) für den Kristallisor wurde aufgeteilt in 8 Teile TDA und 2 Teile einer Mischung von TDA, AMN und Wasser, die in dem Reaktionsbehälter im Kreislauf zurückgeführt wurde. Um eine Reinheit von > 99 % zu erzielen, wurde das kristallisierte Produkt (TDA) mit 1 Teil Wasser gewaschen und ebenfalls in den Reaktionsbehälter im Kreislauf zurückgeführt.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines aromatischen Amins, das umfasst:

- a) das Einführen einer aromatischen Verbindung, die mindestens zwei Nitrogruppen aufweist, in eine Reaktionszone und das Inkontaktbringen der Verbindung mit einem Katalysator;
- b) das Hindurchleiten eines reduzierenden Gases durch die Reaktionszone, um das Gas mit der genannten Verbindung in Kontakt zu bringen;
- c) das Reduzieren der Nitrogruppen zu Amingruppen in Gegenwart des Katalysators, der ein auf einen Träger aufgebrachtes aktives Metall umfasst, bis ein Umwandlungsgrad erreicht ist, bei dem der Gehalt an Reaktionszwischenprodukten 30 Gew.-% oder weniger beträgt, bezogen auf das Gewicht des aromatischen Amins;
- d) das Austragen eines ersten Stroms aus der Reaktionszone und das Recyclisieren des ersten Stroms in die Reaktionszone;
- e) das Austragen eines zweiten Stroms, der das gewünschte aromatische Aminprodukt und 30 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gewicht des aromati-

schen Amins, Reaktionszwischenprodukte umfasst, aus der Reaktionszone;

f) das Gewinnen des aromatischen Amins in einer Reinheit von mehr als 99 und einer Mischung, die mindestens 50 Gew.-% aromatisches Amin und bis zu 50 Gew.-% Reaktionszwischenprodukte enthält, aus dem Strom der Stufe (e); und

g) das Einführen der Mischung aus der Stufe (f) in die Reaktionszone, wobei die Reaktionszone ein Reaktionsbehälter ist, der mit Einrichtungen zum Rühren der Komponenten in der Reaktionszone ausgestattet ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, das kontinuierlich ist und bei dem der Gehalt an den Reaktionszwischenprodukten 10 % oder weniger beträgt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem durch Wärmeaustausch Wärme aus dem ersten Strom abgeführt wird, um die Temperatur in der Reaktionszone zu regulieren.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin der Katalysator feinteilig ist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin der Katalysator in Form einer Suspension vorliegt, die einen feinteiligen Katalysator, dispergiert in einem Reaktionsmedium, umfasst.

6. Verfahren nach Anspruch 5, worin das Reaktionsmedium Wasser umfasst.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 und 6, bei dem man das reduzierende Gas durch die Suspension hindurchperlen lässt und mit der aromatischen Verbindung in Kontakt bringt und in der Stufe (e) den zweiten Strom mittels einer Filterpatrone, die in die Suspension eingetaucht ist, die den Katalysator umfasst, aus der Reaktionszone entfernt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das reduzierende Gas Wasserstoff umfasst.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die aromatische Verbindung, die mindestens zwei Nitrogruppen enthält, Dinitrotoluol ist.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das Molverhältnis zwischen dem reduzierenden Gas und der aromatischen Verbindung 5 bis 10 beträgt.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Katalysator ausgewählt wird aus Metallen, die zur Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente gehören.

12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem der Katalysator Palladium ist, das auf Kohlenstoff als Träger aufgebracht ist.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Katalysator in Form von Teilchen mit einer durchschnittlichen Dimension von 10 bis 100  $\mu\text{m}$  vorliegt.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Temperatur in der Reaktionszone 120 bis 220  $^{\circ}\text{C}$  und der Druck 0,5 bis 10 Mpa betragen.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der zweite Strom zur Gewinnung des aromatischen Amins einem Destillationsprozess zugeführt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, bei dem der aus der Reaktionszone ausgebrachte zweite Strom in eine Kristallisationseinheit eingeführt wird, aus der das aromatische Amin gewonnen wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen