



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 13 393 T2** 2006.11.23

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 381 589 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 13 393.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP02/04714**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 745 272.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/088067**

(86) PCT-Anmeldetag: **29.04.2002**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **07.11.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.01.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **26.07.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.11.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C07C 209/54** (2006.01)
C07C 209/78 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

MI20010880 27.04.2001 IT

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

Weickmann & Weickmann, 81679 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**DE ANGELIS, Alberto, I-20025 Legnano, IT;
PEREGO, Carlo, 20040 Carnate, IT; FARIAS, Otello,
I-00179 Roma, IT; BOSETTI, Aldo, I-13100 Vercelli,
IT**

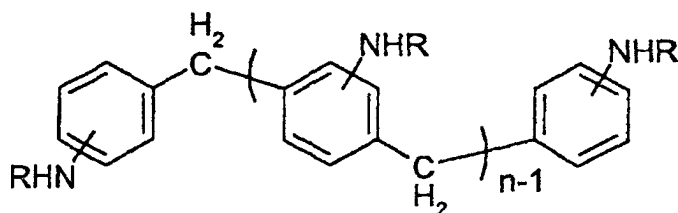
(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MISCHUNGEN AUS DIAMINODIPHENYLMETHAN UND SEINEN HÖHEREN HOMOLOGEN MIT EINER KONTROLLIERTEN ISOMERENVERTEILUNG**

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 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Methandiphenyldiamin (MDA) oder einem Gemisch aus Methandiphenyldiamin (MDA) und seinen höheren Homologen mit einer kontrollierten Isomer-Verteilung. Insbesondere betrifft diese Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von MDA oder von Gemischen von MDA und seinen höheren Homologen, in welchen das Gemisch Verbindungen mit der folgenden allgemeinen Formel (I) enthält:



wobei R ein Wasserstoffatom oder eine C1 bis C8 (Iso)alkylgruppe, eine C4 bis C10 Cycloalkylgruppe oder eine C6 bis C12 aromatische Gruppe darstellt und n eine ganze Zahl ist, welche größer oder gleich eins ist, so dass sich eine Funktionalität von 2 bis 6 ergibt, wobei es im Verfahren möglich ist, die Konzentration dimerer Produkte zu kontrollieren, insbesondere des Isomers 4,4'-MDA im Bezug auf die Isomere 2,4'-MDA und 2,2'-MDA.

[0002] Methandiphenyldiamin oder die Methandiphenyldiamingemische werden als Zwischenstufen bei der Herstellung der entsprechenden Methandiphenyldiisocyanate (MDI) verwendet, welche wiederum bei der Synthese einer Reihe von Polymeren verwendet werden, wie zum Beispiel von Polyurethanen, thermoplastischen Polymeren und Epoxidharzen.

[0003] Methandiphenyldiamin kann aus Anilin hergestellt werden oder aus einem seiner Derivate durch Kondensation mit Formaldehyd in Gegenwart von Lösungen starker Säuren, wie beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure, wie es beispielsweise in den US-Patenten 2,683,730, 3,277,173, 3,344,162, 3,362,973 oder in H. Ulrich, „Chemistry and Technology of Isocyanates“ John Wiley and Sons, USA, 1996, beschrieben wird. Die Betriebsbedingungen, welche zur Herstellung eines Produkts mit den spezifischen strukturellen Eigenschaften und ohne die Bildung unerwünschter Mengen an Nebenprodukten nötig sind, erfordern üblicherweise die Verwendung einer erheblichen Menge an starker Säure und in der Folge die Verwendung großer Materialmengen für eine Ausrüstung, welche derartigen Säuren widerstehen können. Derartige Baumaterialien sind oft teuer. Darüber hinaus bedarf es, nachdem das MDA synthetisiert worden ist, einer entsprechenden Menge an basischem Material (üblicherweise Natriumhydroxid), um die verwendete Säure zu neutralisieren, wobei dies zur Bildung erheblicher Mengen von Salzen führt, welche mit aromatischen Produkten verunreinigt sein können und welche abgeführt werden müssen. All diese Erfordernisse führen zu einem Anstieg der Produktionskosten.

[0004] Es sind Produktionsverfahren bekannt, welche auf der Verwendung stark saurer Katalysatoren basieren, in welchen beispielsweise die Synthese in Gegenwart hydrophober Lösungsmittel durchgeführt wird, um den sauren Katalysator in einer wässrigen Stufe vollständig oder teilweise wiederzugewinnen. Diese Arten an Arbeitsverfahren führen ein Lösungsmittel in das Verfahren ein, wobei das Lösungsmittel chloriert sein kann und deshalb ökologisch nachteilig ist. Solche Produktionsverfahren werden beispielsweise in US-A-4,924,028 und US-A-4,914,236 beschrieben.

[0005] Um das Verfahren zu verbessern, wurde die Verwendung anderer Lösungsmittel (im allgemeinen chloriert), welche sich vom Ausgangssubstrat unterscheiden, in Erwägung gezogen. Chlorierte Lösungsmittel können jedoch das Risiko eines ökologischen Schadens erhöhen.

[0006] US-A-4,039,580 und US-A-4,039,581 beschreiben die Verwendung wiederverwendbarer fester Säuren, insbesondere von Tönen, bei der Synthese von MDA aus Anilin und Formaldehyd. Insbesondere das Verfahren gemäß US-A-4,039,581 ermöglicht die Vorkondensation zwischen Anilin und Formaldehyd bei niedriger Temperatur sowie die Eliminierung von Wasser und Ethanol. Es werden auch Amminale erhalten, welche mit dem festen sauren Katalysator in Kontakt kommen, bei einer Temperatur zwischen 20 und 55 °C zur Herstellung der entsprechenden Benzylamine. Die Benzylamine werden anschließend in die entsprechenden Endprodukte umgewandelt.

[0007] US-A-4,071,558 beschreibt ein Verfahren unter Verwendung eines festen sauren Katalysators, wie

beispielsweise Superfiltrol, in welchem die Verteilung der dimeren Produkte verändert wird, insbesondere von Isomer 2,4'-MDA, wobei das Verfahren auf der Auswahl der Betriebsbedingungen der Kondensation basiert.

[0008] Diese Verfahren sind insofern nachteilig, da die sauren Katalysatoren im Allgemeinen sehr geringe Mengen und geeigneterweise eine Abwesenheit von Wasser im Anilinacetal erfordern. Um die Deaktivierung des Katalysators zu vermeiden, ist der Wassergehalt geeignetermaßen nicht größer als 3 Gew.-%, und vorzugsweise geringer als 0,15 Gew.-%. Tone weisen ebenfalls Probleme auf, da sie nur in einer beschränkten Zahl von Durchläufen wiederverwendet werden können, und da ihr Ursprung natürlich und nicht synthetisch ist, kann eine einheitliche Leistungsfähigkeit nicht vollständig reproduziert werden und ist von der jeweiligen Charge abhängig.

[0009] EP-A-1055663 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Diaminodiphenylmethan durch Umsetzen von Anilin und Formaldehyd in Gegenwart eines Zeoliths mit einem Spaciousness Index von 2,5 bis 19.

[0010] EP-A-0264744 offenbart die Synthese von 4,4'-Diaminodiphenylmethan unter Verwendung von Zeolithen, wie beispielsweise ZSM-5 und Y, als Katalysatoren.

[0011] DE-A-197 24 237 offenbart ein Verfahren zur Herstellung aromatischer Polyamingemische, einschließlich Diaminodiphenylmethan, in Gegenwart eines anorganischen Katalysators, wie beispielsweise einem säureaktivierten Gruppe 3 bis Gruppe 10 Oxids, eines dotierten Tons oder eines Foliensilikats.

[0012] Die Anmelderin hat nun ein Arbeitsverfahren zur Herstellung von MDA im Gemisch mit seinen höheren Homologen gefunden, welches es ermöglicht, die Verteilung zwischen den Hauptdimerprodukten über einen breiten Bereich zu variieren, und welches es ermöglicht, die Nachteile bekannter Verfahren zu verringern oder zu vermeiden. Die Fähigkeit, die Variation der Verteilung zu kontrollieren, ermöglicht es, einen Bereich an Derivatprodukten, wie beispielsweise Isocyanaten, mit charakteristischen Merkmalen zu erhalten, welche beispielsweise durch Phosphogenierung von MDA erhalten werden. Darüber hinaus ist das sich ergebende MDA-Gemisch insbesondere vorteilhaft, da MDA-Isomere üblicherweise sehr schwer voneinander zu trennen sind. US-A-4,034,039 offenbart ein Verfahren, in welchem die Trennung von MDA-Isomeren durch aufeinander folgende fraktionierte Kristallisierung von MDA und Phenolgemischen stattfindet. In der Lage zu sein, die Isomerverteilung zu kontrollieren, ermöglicht es, ein Spektrum an Produkten mit deutlich unterschiedlichen Eigenschaften zu erhalten, wobei dies wiederum maßgeschneiderte Produkte zur Verwendung in einer Vielfalt von Marktanwendungen ermöglicht.

[0013] Die vorliegende Erfindung basiert auf der Oberflächenmodifizierung eines Zeolithkatalysators in saurer Form, welche weiter unten beschrieben wird, mit einer wässrigen sauren Lösung, umfassend Phosphorsäure und/oder Borsäure, so wie er vorliegt, und gegebenenfalls umfassend ein Salz, beispielsweise ein Ammoniumsalz davon, geeignetermaßen nach Behandlung mit einem wässrigen Waschmittel, wobei Lösungsmittel entfernt wird und der Katalysator kalziniert wird.

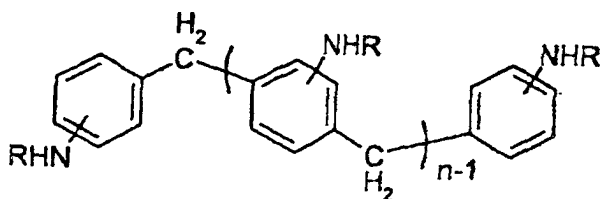
[0014] Ohne dass es erwünscht ist, durch jegliche Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass sich Phosphorsäure und/oder Borsäure und, falls sie vorliegen, ihre Salze mit der Zeolithoberfläche verbinden, und nach einer Stufe zur thermischen Behandlung Spezies ergeben, von denen angenommen wird, dass sie Polymerverbindungen sind, welche die Merkmale hinsichtlich Porengröße und Form verändern. „Catalysis on ZSM-5-zeolites modified by phosphorus“ G. Oehlmann et al., Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 65, (1991), Seiten 1–20 veranschaulicht Verfahren, durch welche Porengröße und Form von Zeolithen modifiziert werden kann.

[0015] Die Modifizierung der Porengröße und Form in einem Zeolithkatalysator stellt ein Mittel zur Einflussnahme auf die Katalysatorselektivität bereit („Formauswahl“).

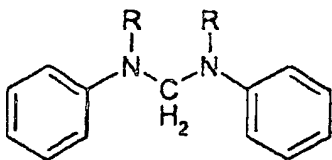
[0016] Überraschenderweise wurde herausgefunden, dass „Formauswahl“ die Verhältnisse der MDA-Isomerverteilung, welche mittels saurer Katalyse synthetisiert worden sind, beeinflusst, wobei unter den Dimerprodukten insbesondere das 4,4'-MDA bevorzugt wird. Eine derartige Veränderung der Isomerverteilung kann durch Verändern des Verfahrens, in welchem Phosphorsäure oder Borsäure mit dem Zeolith verbunden werden, modifiziert und kontrolliert werden. Darüber hinaus wurde herausgefunden, dass Zeolith in Pulverform und Zeolith in bereits extrudierter Form bei Vorliegen eines Bindemittels, wie beispielsweise Boehmit, in vorteilhafterweise behandelt werden kann, um so „Formauswahl“ bereitzustellen.

[0017] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von MDA oder einem Gemisch von MDA und sei-

nen höheren Homologen mit der allgemeinen Formel (I):



wobei R unabhängig ausgewählt ist aus Wasserstoff, einer C1 bis C8 Alkylgruppe, einer C4 bis C10 Cycloalkylgruppe und einer C6 bis C12 aromatischen Gruppe und n von 1 bis 5 ist, wobei das Verfahren die Durchführung einer Umlagerungsreaktion der Zwischenstufe mit der allgemeinen Formel (II) umfasst:



in Gegenwart einer Zeoliths in Säureform mit einem „Spaciouness Index“ von 2,5 bis 19, wobei der Zeolith durch ein Verfahren, umfassend i) ein oder mehrere Behandlungen mit einer wässrigen Lösung umfassend Phosphorsäure und/oder Borsäure und gegebenenfalls umfassend ein Salz, zum Beispiel ein Ammoniumsalz davon, ii) Entfernen wenigstens eines Teils des Lösungsmittels und iii) kalzinieren des behandelten Katalysators, vorzugsweise bei einer Temperatur von wenigstens 400 ° und insbesondere von wenigstens 500 °C, oberflächenmodifiziert ist.

[0018] Bezugnahme auf „Alkyl“ soll hierin so aufgefasst werden, dass lineare Alkyl- und verzweigte oder „Iso“alkylgruppen umfasst sind, soweit nichts Anderes angegeben ist.

[0019] Der Parameter „Spaciouness Index“ misst den effektiven Porendurchmesser von porösen Materialien, wie beispielsweise Zeolithen. Der „Spaciouness Index“ ist ein Parameter, welcher in der Literatur beschrieben wird, wie beispielsweise in US-A-4,795,847 und in „Zeolites and Related Microporous Material: State of the Art 1994“, Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 84, 37, 1994, Elsevier Science B.V.; „Zeolite: Facts, Figures, Future“, 1989, 1115, Elsevier Science Publishers, B.V.,

[0020] Gemäß der vorliegenden Erfindung sind Zeolithe mit einem bevorzugten „Spaciouness Index“ zwischen 2,5 und 19 geeignetermaßen ein kristallines Material mit der Zusammensetzung (III):



wobei x kleiner als 1 ist, p eine ganze Zahl größer als oder gleich 1 ist, vorzugsweise von 1 bis 20, M ein Metall aus den Gruppen IA oder IIA ist oder ein Lanthanid ist, n die Wertigkeit von M ist und M teilweise oder vollständig gegen H^+ , $(NH_4)^+$ oder gegen $(NR'_4)^+$ ausgetauscht sein kann, wobei R' eine Alkylgruppe, beispielsweise C1 bis C4 Alkyl, oder eine Arylgruppe ist.

[0021] Beispiele für Zeolithe, welche unter die allgemeine Formel (III) fallen und welche einen „Spaciouness Index“ von 2,5 bis 19 aufweisen, umfassen beta-Zeolith, Mordenit, ZSM-12, MCM-22 und ERB-1. Besondere Bevorzugung findet beta-Zeolith, wie es beispielsweise in US-A-3,308,069 mit einem „Spaciouness Index“ von 19 beschrieben ist, sowie Zeolithe ZSM-12.

[0022] Geeigneterweise wird die Behandlung des Zeoliths durch Imprägnierung durchgeführt, insbesondere durch Eintauchen fester Zeolithpartikel in eine flüssige Phase, umfassend Phosphorsäure und/oder Borsäure und gegebenenfalls umfassend ein Salz davon, wie beispielsweise ein Ammoniumsalz davon, verdünnt in Wasser mit einer Konzentration von 0,1 bis 10 Gew.-%. Geeigneterweise wird die Behandlung bei einer Temperatur von 20 bis 100 °C durchgeführt. Am Ende dieser Behandlung wird die flüssige Phase wenigstens zum Teil vom Feststoff entfernt, wobei dies wünschenswerterweise durch Destillation im Vakuum stattfindet. Geeigneterweise wird der verbleibende Feststoff kalzinert, vorzugsweise bei einer Temperatur von 500 bis 600 °C. Diese Behandlung wird zweimal oder mehrere Male, beispielsweise 3 bis 5 Mal wiederholt, wobei sich an jede Behandlung die entsprechende Entfernung von Flüssigkeit und die Kalzinierungsstufe anschließt. Die Säure und gegebenenfalls das Salz können bei jeder Behandlung das gleiche sein oder sie können verschieden sein.

[0023] Der zur Herstellung des Katalysators, welcher in dieser Erfindung eingesetzt wird, verwendete Zeolith liegt geeigneterweise in Säureform vor, d.h. in der Form, in welcher Wasserstoffionen die meisten der kationischen Stellen besetzen. In der Behandlung zur Oberflächenmodifizierung kann der Zeolith so wie er vorliegt verwendet werden oder er kann vor der Behandlung durch teilweise isomorphe Substitution von Aluminium oder durch ein Metall, ausgewählt aus Bor, Eisen und Gallium, modifiziert werden. Am Ende der Behandlung kann der Katalysator so wie er vorliegt oder in Kombination mit einem Bindemittel, wie beispielsweise Boehmit und Aluminiumoxid, verwendet werden. Der Katalysator kann zu extrudierten Tabletten geformt werden, wie es beispielsweise in EP-A-847,802 beschrieben ist, oder er kann zu jeder anderen geeigneten Form extrudiert werden. Die Oberflächenbehandlung kann falls gewünscht auf extrudierten Tabletten des unbehandelten Zeoliths durchgeführt werden.

[0024] Geeigneterweise wird die Umlagerungsreaktion bei einer Temperatur von 50 bis 250 °C, vorzugsweise bei einer Temperatur von 120 bis 200 °C, in Gegenwart eines Lösungsmittels ausgeführt. Beispiele geeigneter Lösungsmittel umfassen gegebenenfalls substituierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe und Anilin. Beispiele für Lösungsmittel, welche insbesondere geeignet sind, sind Anilin und aromatische chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise m-Dichlorbenzol und Chlorbenzol.

[0025] Das Zwischenprodukt in der allgemeinen Formel (II) ist ein Produkt, auf welches in der Literatur Bezug genommen wird, insbesondere wenn R Wasserstoff ist. Diese Zwischenstufe kann durch Kondensieren von Anilin oder einem Derivat von Anilin, in welchem sich R von Wasserstoff unterscheidet, mit Formaldehyd oder einer Verbindung, welche unter Reaktionsbedingungen Formaldehyd bilden kann, erhalten werden. Insbesondere kann Formaldehyd in einer wässrigen Lösung, wie beispielsweise Formaldehyd in oligomeren Zustand (beispielsweise Trioxan und Paraformaldehyd), gelöst in einem Lösungsmittel verwendet werden, geeigneterweise mit molaren Verhältnissen Anilin/Formaldehyd von 2 bis 10, vorzugsweise von 3 bis 5. Am Ende der Synthese wird das Zwischenprodukt in Formel (II) wünschenswerterweise durch bekannte Verfahren, wie beispielsweise physikalische Trennung und Destillation getrennt. Das so erhaltene Produkt kann Wasser enthalten, aber der Wassergehalt beträgt geeigneterweise 3 Gew.-% oder weniger und vorzugsweise 1,5% oder weniger.

[0026] Nach einem weiteren Aspekt stellt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Methandiphenyldiamin der allgemeinen Formel (I) bereit, in welchem die Umlagerungsreaktion durch Inkontaktbringen des Zeolithkatalysators mit einem Reaktionsgemisch, umfassend Anilin oder ein Anilinderivat und Formaldehyd oder eine Verbindung, welche unter den Reaktionsbedingungen Formaldehyd bilden kann, durchgeführt wird. In diesem Fall liegt das Anilin oder sein Derivat vorzugsweise im stöchiometrischen Überschuss vor und kann für die Reaktion gleichzeitig sowohl als Reagenz als auch Lösungsmittel wirken.

[0027] Die Umlagerungsreaktion kann diskontinuierlich, kontinuierlich oder halbkontinuierlich bei Umgebungsdruck oder erhöhtem Druck durchgeführt werden, um so das reaktive System in einem flüssigen Zustand zu halten.

[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst ein Arbeitsverfahren zur Herstellung einer Verbindung mit der allgemeinen Formel (I):

- (a) Umsetzen von Anilin oder einem Derivat von Anilin und Formaldehyd oder einer Vorstufe von Formaldehyd, um ein Amin der Formel (II) gegebenenfalls in einem Lösungsmittel zu bilden, vorzugsweise Anilin oder seinem Derivat für den Fall, dass Anilin oder sein Derivat in ausreichendem Überschuss verwendet wird;
- (b) Entfernen von gegebenenfalls vorliegendem Wasser aus dem Amin (II) bis zu einer verbleibenden Wasserkonzentration von 3% oder weniger, beispielsweise 1–3% bezogen auf das Gewicht desamins (II);
- (c) Gegebenenfalls verdünnen des Produkts aus Schritt (b) in einem Lösungsmittel;
- (d) Isomerisieren desamins (II), dadurch dass es einer Reaktionszone zugeführt wird, vorzugsweise einem oder mehreren Festbettreaktoren, welche Zeolithe in Säureform mit einem „Spaciouness Index“ von 2,5 bis 19 enthält, wobei der Zeolith durch ein Verfahren, umfassend i) eine oder mehrere Behandlungen, beispielsweise Imprägnierungen, mit einer wässrigen Lösung umfassend Phosphorsäure und/oder Borsäure und gegebenenfalls umfassend ein Salz, beispielsweise ein Ammoniumsalz davon, ii) Entfernen wenigstens eines Teils des Lösungsmittels und iii) Kalzinieren des behandelten Katalysators, vorzugsweise bei einer Temperatur von wenigstens 400 °C und insbesondere wenigstens 500 °C, oberflächenmodifiziert ist und wobei die Reaktionszone in Schritt d) sich bei Umgebungsdruck oder einem Druck befindet, um das Reaktionsgemisch in einem flüssigen Zustand zu halten, vorzugsweise bei einer Temperatur von 50–250 °C, stärker bevorzugt von 120 bis 200 °C;

(e) Gewinnen des Methandiphenyldiamins und/oder seiner höheren Homologen, vorzugsweise durch ein Reinigungsverfahren, wie beispielsweise Destillation.

[0029] Gemäß der vorliegenden Erfindung können die Reagenzien in Schritt (a) diskontinuierlich, kontinuierlich oder halbkontinuierlich der Reaktionszone zugeführt werden, wobei geeignetermaßen mit Anilin und Formaldehyd (oder deren Derivaten oder Vorläufern) begonnen wird. Nachdem Wasser entfernt worden ist, wird das vorkondensierte Material anschließend in die Reaktionszone eingeführt, vorzugsweise in einen Festbettreaktor, welche den behandelten festen sauren Katalysator enthält.

[0030] In Schritt a) werden die Reaktanten geeigneterweise in Verhältnissen von zwischen 2 bis 15 Mol Anilin oder einem Derivat davon pro Mol Formaldehyd verwendet. Vorzugsweise wird die Reaktion in Schritt (a) bei einer Temperatur zwischen 10 und 60 °C und in Abwesenheit eines sauren Katalysators durchgeführt.

[0031] Das vorkondensierte Amin (II) kann der Reaktionszone schrittweise zugeführt werden, wobei ein vertikaler Reaktor verwendet wird, der mit zwei oder mehreren seitlichen Einlässen versehen ist, wobei dies als Split-Zuführung (split-feed) bezeichnet wird.

[0032] Die Abtrennung von Wasser aus dem Amin (II) wird geeignetermaßen in Übereinstimmung mit üblichen Techniken, wie beispielsweise abgießen und destillieren, durchgeführt. Die Trennung kann bei veränderbaren Temperaturen oder Drücken durchgeführt werden, entsprechend dem Grad an zurückbleibendem Wasser, von welchem erwünscht ist, dass ihn die Aminlösung (II) aufweist. Die Abtrennung des Wassers kann auch unter Verwendung einer Kombination der Techniken, auf welche Bezug genommen wurde, durchgeführt werden, wie beispielsweise Abgießen mit anschließender Destillation.

[0033] Am Ende der Umlagerungsreaktion des Amins (II) kann die Verteilung der Komponenten in der Zusammensetzung des Gemischs, welche nach der Isomerisierung erhalten wurde, anschließend durch vollständiges oder teilweises Wiederverwenden des Gemischs selbst in der Amin (II)-Synthesereaktionszone in Schritt a) und/oder in der Umlagerung oder Isomerisierungsreaktionszone modifiziert werden.

[0034] Ein weiteres Verfahren zur Herstellung einer Verbindung mit der allgemeinen Formel (I) umfasst das Umsetzen von Anilin oder einem seiner Derivate und Formaldehyd oder einem seiner Vorläufer in einem einzigen Reaktionsschritt in einem Reaktor, welcher ein vollständiges Mischen ausführt, in Gegenwart eines Zeoliths in Säureform mit einem „Spaciouness Index“ von 2,5 bis 19, wobei der Zeolith durch ein Verfahren, umfassend i) eine oder mehrere Behandlungen, beispielsweise Imprägnierungen, mit einer wässrigen Lösung, umfassend Phosphorsäure und/oder Borsäure und gegebenenfalls umfassend ein Salz, beispielsweise ein Ammoniumsalz davon, ii) Entfernen wenigstens eines Teils des Lösungsmittels und iii) kalzinieren des behandelten Katalysators, vorzugsweise bei einer Temperatur von wenigstens 400 °C und insbesondere wenigstens 500 °C, und Entfernen, vorzugsweise kontinuierlich, beispielsweise durch Destillation, des Wassers der Reaktion oder von zusätzlichem Wasser mit einem oder mehreren Reagenzien oberflächenmodifiziert worden ist.

[0035] Geeignetermaßen basiert der Ablauf des einstufigen Verfahrens auf der Verwendung von Aufschlammungsreaktoren, entweder gerüttelt oder aufgesprudelt. Beide Reagenzien, Anilin (oder eines seiner Derivate) und Formaldehyd (oder eine seiner Vorstufen) und der feste saure Katalysator, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels, welches vorzugsweise im Überschuss vorliegendes Anilin oder eines seiner Derivate umfasst, werden einem Aufschlammungsreaktor, vorzugsweise gleichzeitig zugeführt. Das Zuführen der Reagenzien kann kontinuierlich durchgeführt werden oder stufenweise durch Zugabe zusammen mit einer oder mehreren Komponenten des Reaktionsgemischs.

[0036] Das verwendete molare Verhältnis Anilin/Formaldehyd reicht geeignetermaßen von 2 bis 15 und vorzugsweise von 3 bis 5. Die Reaktionstemperatur reicht von 50 bis 250 °C und vorzugsweise von 120 bis 200 °C. Der Druck ist geeignetermaßen der, welcher durch das Wasser mit den Reagenzien erzeugt wird oder der Druck, der während der Reaktion erzeugt wird. Vorzugsweise wird das Reaktionsgemisch durch ein geeignetes Destillationssystem, mit welchem der Reaktor ausgestattet ist, kontinuierlich gerührt. Die Verweilzeiten in der flüssigen Stufe reichen geeignetermaßen von 0,5 bis 10 Stunden und vorzugsweise von 1 bis 8 Stunden.

[0037] Für den Fall, dass der Katalysator ersetzt werden soll, wird der Katalysator geeignetermaßen innerhalb eines Zeitraums von 5 Stunden bis hin zu einem Zeitraum von 30 Stunden vollständig ersetzt. Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis Katalysator/Beladung zwischen 1/20 und 1/300.

[0038] Am Ende der Reaktion wird der Katalysator abfiltriert und jegliches überschüssiges Anilin (und jegli-

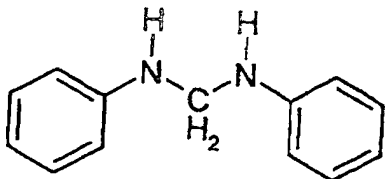
ches verbleibendes Wasser und/oder Lösungsmittel, welches zurückbleiben kann) wird aus dem benötigten Produkt durch übliche Techniken, wie beispielsweise Destillation, entfernt.

[0039] Das Gemisch aus Methandiphenyldiamin und/oder seinen höheren Homologen, welches in Übereinstimmung mit den oben beschriebenen Verfahren hergestellt wurde, kann in das entsprechende Gemisch aus Isocyanaten in Übereinstimmung mit den genannten Techniken umgewandelt werden.

[0040] Um die vorliegende Erfindung besser zu verstehen und in die Tat umzusetzen, schliessen sich einige Beispiele an, welche dem Zwecke der Veranschaulichung dienen und welche nicht erschöpfend wirken.

BEISPIEL 1 – Aminsynthese (Reaktionszwischenstufe)

[0041] Die Reaktionszwischenstufe in der Formel:



wird durch Kondensation zwischen Anilin und Formaldehyd hergestellt. Insbesondere wird eine wässrige Lösung mit 37% Formaldehyd unter Rühren in ein Reaktionsgefäß eingeführt, welches Anilin enthält, um ein molares Verhältnis von Formaldehyd/Anilin gleich vier zu erhalten, wobei die Temperatur langsam auf 50 °C erhöht wird.

[0042] Nachdem die Lösung zugegeben worden ist, wird für eine Stunde weitergerührt und anschließend wird die organische Phase, welche aus Amin und dem nicht abreagierten Anilin besteht über einen Trichter abgetrennt. Die organische Phase wird anschließend bis zu einem maximalen Wassergehalt von 1,25% getrocknet und zur späteren Verwendung zurück behalten.

BEISPIEL 2 – Synthese von Zeolith beta

[0043] 58,8 g Tetraethylammoniumhydroxid in wässriger 40 Gew.-% Lösung und 1,9 g Natriumaluminat (56% Al_2O_3) werden zu 58,4 g vollentsalztem Wasser zugegeben. Es wird auf ca. 80 °C erhitzt und man rührt bis zur vollständigen Auflösung.

[0044] Die so erhaltene klare Lösung wird zu 37,5 g LUDOX HS Kolloid-Kieselerde mit 40 Gew.-% SiO_2 zugegeben. Es wird eine homogene Lösung mit einem pH-Wert von 14 erhalten, welche in einen Autoklaven aus Stahl gegossen wird und welche man unter hydrothermischen Bedingungen von 150 °C für 10 Tage unter statischen Bedingungen und autogenem Druck kristallisieren lässt.

[0045] Das kristallisierte Produkt wird durch Filtration abgetrennt, in vollentsalztem Wasser redispergiert und wiederum filtriert. Es wird ein feuchter Zeolithkuchen erhalten, welcher die organische Matrizie Tetraethylammonium und Natrium enthält.

BEISPIEL 3 – Synthese von Zeolith beta

[0046] Die feuchte Zeolithscheibe, welche wie oben in Beispiel 2 beschrieben hergestellt wurde, wird in einem Ofen für 1 Stunde bei 150 °C getrocknet und in einer Brennkammer für 5 Stunden bei 550 °C im Luftstrom kalzinert.

[0047] Die kalzinierten Feststoffe werden in einer wässrigen Ammoniumacetatlösung (150 g Wasser und 8 g Ammoniumacetat) zum Ionenaustausch dispergiert. Diese Suspension wird unter Rühren für eine Stunde auf etwa 80 °C erhitzt.

[0048] Die Suspension wird anschließend filtriert und die erhaltenen Feststoffe werden in vollentsalztem Wasser (150 ml) redispergiert, so dass sie gewaschen werden. Die Suspension wird anschließend filtriert und der Ionenaustausch und das vorherige Waschen wird im Arbeitsablauf wiederholt. Die Feststoffe werden anschließend abermals gewaschen und in einem Ofen für eine Stunde bei 150 °C getrocknet, wobei so der Zeolith in Ammoniumform erhalten wird. Dieser Zeolith wird im Luftstrom in einer Brennkammer für 5 Stunden bei 550

°C kalziniert, wobei Zeolith beta (Spaciouness Index = 19) in Säureform erhalten wird.

[0049] Eine chemische Elementaranalyse zeigt, dass der Natriumrückstand in diesem Zeolith 106 ppm beträgt, wohingegen der Aluminiumgehalt 3,14% beträgt ($[Al]/[Na] = 252$).

[0050] Das Produkt wird durch Röntgenbeugung an Pulvern charakterisiert.

BEISPIEL 4 – Synthese von Zeolith beta

[0051] Der in Beispiel 2 erhaltene feuchte Kuchen wird in einer wässrigen Ammoniumacetatlösung (200 g Wasser und 16 g Ammoniumacetat) zum Ionenaustausch redispergiert. Die Suspension wird unter Rühren für eine Stunde auf etwa 80 °C erhitzt.

[0052] Die Suspension wird anschließend filtriert und die so erhaltenen Feststoffe werden in vollentsalztem Wasser (150 ml) redispergiert, so dass sie gewaschen werden. Die Suspension wird anschließend wiederum filtriert und es wird so wiederum ein feuchter Zeolithkuchen in Ammonium/Alkylammoniumform erhalten.

[0053] Eine chemische Elementaranalyse zeigt, dass der Natriumrückstand in der letztgenannten Probe 112 ppm beträgt. Der Aluminiumgehalt beträgt 3,38% ($[Al]/[Na] = 257$).

[0054] Das Produkt wird durch Röntgenbeugung an Pulvern charakterisiert.

BEISPIEL 5 – Extrusion von Zeolith beta

[0055] Es wird ein Katalysator, basierend auf Zeolith beta, welches gemäß der Beschreibung in Beispiel 4 hergestellt wurde, hergestellt, wobei der Katalysator deshalb keiner Kalzinierung unterzogen wurde, und auf Aluminiumoxid in Form von Boehmit vorliegt. Der Katalysator ist gemäß dem in Beispiel 4 EP 847 802 beschriebenen Verfahren extrudiert worden.

BEISPIEL 6 – Synthese von Zeolith beta, welcher mit 5% $(NH_4)_2HPO_4$ behandelt worden ist

[0056] 5 g Zeolith beta werden einem Kurzhalsrundkolben aus Glas zugeführt, wobei Zeolith beta gemäß Beispiel 3 mit einem molaren Verhältnis $SiO_2/Al_2O_3 = 25$, einem Spaciouness Index von 19 und 50 ml einer 5% $(NH_4)_2HPO_4$ -Lösung in Wasser hergestellt worden ist.

[0057] Die Suspension wird bei 90 °C für 1 Stunde gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel unter Vakuum verdampft.

[0058] Das so erhaltene Material liegt in Form eines weißen Pulvers vor und wird im Luftstrom bei 550 °C für 5 Stunden kalziniert. Es wird kalziniertes Material ohne Kohlenstoffrückstand erhalten, wobei festgestellt wird, dass der Phosphorgehalt 10,14% beträgt (theoretisch 11,75%).

BEISPIEL 7 – Synthese von Zeolith beta, welcher mit 2% $(NH_4)_2HPO_4$ behandelt worden ist

[0059] 5 g Zeolith beta werden einem Kurzhalsrundkolben aus Glas zugeführt, wobei Zeolith beta gemäß Beispiel 3 mit einem molaren Verhältnis $SiO_2/Al_2O_3 = 25$, einem Spaciouness Index von 19 und 50 ml einer 2% $(NH_4)_2HPO_4$ -Lösung in Wasser hergestellt worden ist.

[0060] Diese Suspension wird bei 90 °C für 1 Stunde gerührt und das Lösungsmittel wird anschließend vakuumverdampft.

[0061] Das so erhaltene Material liegt in Form eines weißen Pulvers vor und wird im Luftstrom bei 550 °C für 5 Stunden kalziniert. Es wird kalziniertes Material ohne Kohlenstoffrückstand erhalten, wobei festgestellt wird, dass der Phosphorgehalt 4,59% beträgt (theoretisch 4,7%).

BEISPIEL 8 – Synthese von Zeolith beta, welcher mit 1% $(NH_4)_2PO_4$ behandelt worden ist

[0062] 5 g Zeolith beta werden einem Kurzhalsrundkolben aus Glas zugeführt, wobei Zeolith beta gemäß Beispiel 3 mit einem molaren Verhältnis $SiO_2/Al_2O_3 = 25$, einem Spaciouness Index von 19 und 50 ml einer 1% $(NH_4)_2HPO_4$ -Lösung in Wasser hergestellt worden ist.

[0063] Diese Suspension wird bei 90 °C für 1 Stunde gerührt und das Lösungsmittel wird anschließend vakuumverdampft.

[0064] Das so erhaltene in Form eines weißen Pulvers vorliegende Material wird im Luftstrom bei 550 °C für 5 Stunden kalziniert. Es wird kalziniertes Material ohne Kohlenstoffrückstand erhalten, wobei der Phosphorgehalt 2,30% beträgt (theoretisch 2,35%).

BEISPIEL 9 – Synthese von Zeolith beta, welcher mit 4% H_3BO_3 behandelt worden ist

[0065] 5 g Zeolith beta werden einem Kurzhalsrundkolben aus Glas zugeführt, wobei Zeolith beta gemäß Beispiel 3 mit einem molaren Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$, einem Spaciouness Index von 19 und 50 ml einer 4% H_3BO_3 -Lösung in Wasser hergestellt worden ist.

[0066] Diese Suspension wird bei 90 °C für 1 Stunde gerührt und das Lösungsmittel wird anschließend vakuumverdampft.

[0067] Das so erhaltene in Form eines weißen Pulvers vorliegende Material wird im Luftstrom bei 550 °C für 5 Stunden kalziniert. Es wird kalziniertes Material ohne Kohlenstoffrückstand erhalten, wobei festgestellt wird, dass der Borgehalt 6,6 beträgt (theoretisch 7%).

BEISPIEL 10 – Synthese von Zeolith beta, welcher mit 2% H_3BO_3 behandelt worden ist

[0068] 5 g Zeolith beta werden einem Kurzhalsrundkolben aus Glas zugeführt, wobei Zeolith beta gemäß Beispiel 3 mit einem molaren Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$, einem Spaciouness Index von 19 und 50 ml einer 2% H_3BO_3 -Lösung in Wasser hergestellt worden ist.

[0069] Diese Suspension wird bei 90 °C für 1 Stunde gerührt und das Lösungsmittel wird anschließend vakuumverdampft.

[0070] Das so erhaltene in Form eines weißen Pulvers vorliegende Material wird im Luftstrom bei 550 °C für 5 Stunden kalziniert. Es wird kalziniertes Material ohne Kohlenstoffrückstand erhalten, wobei der Borgehalt 3,5% beträgt (theoretisch 3,5%).

BEISPIEL 11 Synthese von extrudiertem Zeolith beta, welcher mit 2 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ behandelt worden ist

[0071] 5 g Zeolith beta werden einem Kurzhalsrundkolben aus Glas zugeführt, wobei Zeolith beta zuvor mit 50% Bindemittel (Boehmit) extrudiert und gemäß Beispiel 4 hergestellt worden ist. Dieser Zeolith, welcher als aktive Phase Zeolith beta mit einem molaren Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$, einem Spaciouness Index von 19 enthält, wird mit 50 ml einer 2% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lösung in Wasser behandelt.

[0072] Diese Suspension wird bei 90 °C für 1 Stunde gerührt und das Lösungsmittel wird anschließend vakuumverdampft.

[0073] Das so in Form eines weißen Pulvers vorliegende Material wird in einem Luftstrom bei 550 °C für 5 Stunden kalziniert. Es wird kalziniertes Material, welches frei von Kohlenstoffrückständen ist, erhalten, wobei festgestellt wird, dass der Phosphorgehalt 4,79% beträgt (theoretisch 4,7%).

BEISPIEL 12 Synthese von extrudiertem Zeolith beta, welcher mit 4% H_3BO_3 behandelt worden ist

[0074] 5 g zuvor extrudierter Zeolith beta, welcher zuvor mit 50% Bindemittel (Boehmit) hergestellt worden ist, werden in einen Rundkolben aus Glas eingeführt. Dieser Zeolith, welcher als aktive Phase Zeolith beta mit einem molaren Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$, einem Spaciouness Index von 19 enthält, wird mit 50 ml einer 4% H_3BO_3 -Lösung in Wasser behandelt.

[0075] Die Suspension wird bei 90 °C für 1 Stunde gerührt und das Lösungsmittel wird anschließend vakuumverdampft.

[0076] Das so in Form eines weißen Pulvers erhaltene Material wird im Luftstrom bei 550 °C für 5 Stunden kalziniert. Es wird kalziniertes Material mit einem Borgehalt von 6,8% (theoretisch 7%) erhalten, welches frei von Kohlenstoffrückständen ist.

BEISPIEL 13 Synthese von Zeolith ZSM-12, welcher mit 2% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ behandelt worden ist

[0077] 5 g Zeolith ZSM-12 in Säureform, welcher wie in US 3,832,449 beschrieben, mit einem molaren Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 102$, einem Spaciouness Index von 3 und 50 ml einer 2% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lösung in Wasser hergestellt worden ist, wird in einen Rundhalskolben eingeführt.

[0078] Die Suspension wird bei 90 °C für 1 Stunde gerührt und das Lösungsmittel wird anschließend vakuumverdampft.

[0079] Das so in Form eines weißen Pulvers erhaltende Material wird im Luftstrom bei 550 °C für 5 Stunden kalziniert. Es wird kalziniertes Material mit einem Borgehalt von 3,69% (theoretisch 4,7%) erhalten, welches frei von Kohlenstoffrückständen ist.

BEISPIEL 14 Synthese von Zeolith ZSM-12, welcher mit 2% H_3BO_3 behandelt worden ist

[0080] 5 g Zeolith ZSM-12 in Säureform mit einem molaren Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 102$, einem Spaciouness Index von 3 und 50 ml 2% H_3BO_3 Lösung in Wasser werden in einen Kurzhalsrundkolben aus Glas eingeführt.

[0081] Die Suspension wird bei 90 °C für 1 Stunde gerührt und das Lösungsmittel wird anschließend vakuumverdampft.

[0082] Das so in Form eines weißen Pulvers erhaltende Material wird im Luftstrom bei 550 °C für 5 Stunden kalziniert. Es wird kalziniertes Material mit einem Borgehalt von 3,4% (theoretisch 3,5%) erhalten, welches frei von Kohlenstoffrückständen ist.

BEISPIEL 15 (VERGLEICHEND) – Katalytischer Test mit unbehandeltem Zeolith beta

[0083] 4 g Amminal, 10 g Anilin und 125 mg Zeolith beta, welcher gemäß Beispiel 3 hergestellt worden ist, mit einem molaren Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$, werden in einen Glasautoklaven eingeführt.

[0084] Der Autoklav wird verschlossen und unter Rühren für 6 Stunden bei 150 °C gehalten.

[0085] Abschließend wird die Masse auf Umgebungstemperatur abgekühlt und das Reaktionslösungsmittel wird durch Destillation bei verringertem Druck entfernt.

[0086] Das Reaktionsprodukt wird durch HPLC unter Verwendung des Analyseverfahrens, welches in Journal für Praktische Chemie, Band 328, Heft 1, 1986, 142–148 beschrieben ist, analysiert.

Umwandlung: 100%;

Selektivität für 4,4'-MDA: 54,99%;

Selektivität für 2,4' + 2,2'-MDA: 24,67%;

Molares Verhältnis 4,4'/(2,4' + 2,2'): 2,2

Trimere: 11,95%;

Schwere Komponenten: 10,13%.

BEISPIEL 16 – Chargenkatalysetest mit Zeolith beta, welcher mit 5 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ behandelt worden ist

[0087] 4 g Amminal, 10 g Anilin und 1 g Zeolith beta in Säureform, welcher mit 5 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ behandelt worden und gemäß Beispiel 6 hergestellt worden ist, werden in einen Glasautoklaven eingeführt. Der Autoklav wird verschlossen und unter Rühren für 6 Stunden bei 150 °C gehalten.

[0088] Abschließend wird die Masse auf Umgebungstemperatur abgekühlt und das Reaktionslösungsmittel wird durch Destillation bei verringertem Druck abgetrennt.

[0089] Das Reaktionsprodukt wird durch HPLC unter Verwendung des Analyseverfahrens, welches in Journal für Praktische Chemie, Band 328, Heft 1, 1986, 142–148 beschrieben ist, analysiert.

Umwandlung: 100%;

Selektivität für 4,4'-MDA: 69,59

Selektivität für 2,4'-MDA: 11,63%;

Selektivität für 2,2'-MDA: 0

Molares Verhältnis 4,4'/(2,4' + 2,2'): 5,98

Trimere und schwere Komponenten: 18,76%;

BEISPIEL 17 – Chargenkatalysetest mit Zeolith beta, welcher mit 2 (NH₄)₂HPO₄ behandelt worden ist

[0090] 4 g Amminal, 10 g Anilin und 125 mg Zeolith beta in Säureform, welcher mit 2% (NH₄)₂HPO₄ behandelt worden und gemäß Beispiel 7 hergestellt worden ist, werden in einen Glasautoklaven eingeführt. Der Autoklav wird verschlossen und unter Rühren für 6 Stunden bei 150 °C gehalten.

[0091] Abschließend wird die Masse auf Umgebungstemperatur abgekühlt und das Reaktionslösungsmittel wird durch Destillation bei verringertem Druck abgetrennt.

[0092] Das Reaktionsprodukt wird durch HPLC unter Verwendung des Analyseverfahrens, welches in Journal für Praktische Chemie, Band 328, Heft 1, 1986, 142–148 beschrieben ist, analysiert.

Umwandlung: 100%;

Selektivität für 4,4'-MDA: 69,41

Selektivität für 2,4'-MDA: 18,70%;

Selektivität für 2,2'-MDA: 0

Molares Verhältnis 4,4'/(2,4' + 2,2'): 3,71

Trimere und schwere Komponenten: 11,88%;

BEISPIEL 18 – Chargenkatalysetest mit Zeolith beta, welcher mit 1 (NH₄)₂HPO₄ behandelt worden ist

[0093] 4 g Amminal, 10 g Anilin und 125 mg Zeolith beta in Säureform, welcher mit 1% (NH₄)₂HPO₄ behandelt worden und gemäß Beispiel 8 hergestellt worden ist, werden in einen Glasautoklaven eingeführt. Der Autoklav wird verschlossen und unter Rühren für 6 Stunden bei 150 °C gehalten.

[0094] Abschließend wird die Masse auf Umgebungstemperatur abgekühlt und das Reaktionslösungsmittel wird durch Destillation bei verringertem Druck abgetrennt.

[0095] Das Reaktionsprodukt wird durch HPLC unter Verwendung des Analyseverfahrens, welches in Journal für Praktische Chemie, Band 328, Heft 1, 1986, 142–148 beschrieben ist, analysiert.

Umwandlung: 100%;

Selektivität für 4,4'-MDA: 65,60

Selektivität für 2,4'-MDA: 20,43%;

Selektivität für 2,2'-MDA: 2,61

Molares Verhältnis 4,4'/(2,4' + 2,2'): 2,85

Trimere und schwere Komponenten: 11,36%;

BEISPIEL 19 – Chargenkatalysetest mit extrudiertem Zeolith beta, welcher mit 2% (NH₄)₂HPO₄ behandelt worden ist

[0096] 4 g Amminal, 10 g Anilin und 125 mg extrudierter Zeolith beta in Säureform, welcher mit 2% (NH₄)₂HPO₄ behandelt worden und gemäß Beispiel 11 hergestellt worden ist, werden in einen Glasautoklaven eingeführt. Der Autoklav wird verschlossen und unter Rühren für 6 Stunden bei 150 °C gehalten.

[0097] Abschließend wird die Masse auf Umgebungstemperatur abgekühlt und das Reaktionslösungsmittel wird durch Destillation bei verringertem Druck abgetrennt.

[0098] Das Reaktionsprodukt wird durch HPLC unter Verwendung des Analyseverfahrens, welches in Journal für Praktische Chemie, Band 328, Heft 1, 1986, 142–148 beschrieben ist, analysiert.

Umwandlung: 100%;

Selektivität für 4,4'-MDA: 69,1

Selektivität für 2,4'-MDA: 21,19%;

Selektivität für 2,2'-MDA: 4,36%;

Molares Verhältnis 4,4'/(2,4' + 2,2'): 2,70

Trimere und schwere Komponenten: 5,34%;

BEISPIEL 20 – Chargenkatalysetest mit Zeolith beta, welcher mit 4% H₃BO₃ behandelt worden ist

[0099] 4 g Amminal, 10 g Anilin und 1 g Zeolith beta in Säureform, welcher mit 4 H₃BO₃ behandelt worden

und gemäß Beispiel 9 hergestellt worden ist, werden in einen Glasautoklaven eingeführt. Der Autoklav wird verschlossen und unter Rühren für 6 Stunden bei 150 °C gehalten.

[0100] Abschließend wird die Masse auf Umgebungstemperatur abgekühlt und das Reaktionslösungsmittel wird durch Destillation bei verringertem Druck abgetrennt.

[0101] Das Reaktionsprodukt wird durch HPLC unter Verwendung des Analyseverfahrens, welches in Journal für Praktische Chemie, Band 328, Heft 1, 1986, 142–148 beschrieben ist, analysiert.

Umwandlung: 100%;

Selektivität für 4,4'-MDA: 67,57

Selektivität für 2,4'-MDA: 9,73%;

Selektivität für 2,2'-MDA: 0

Molares Verhältnis 4,4'/(2,4' + 2,2'): 6,94

Trimere und schwere Komponenten: 22,68%;

BEISPIEL 21 – Chargenkatalysetest mit Zeolith beta, welcher mit 2% H_3BO_3 behandelt worden ist

[0102] 4 g Amminal, 10 g Anilin und 125 mg Zeolith beta in Säureform, welcher mit 2% H_3BO_3 behandelt worden ist, werden in einen Glasautoklaven eingeführt, wie es in Beispiel 10 beschrieben ist. Der Autoklav wird verschlossen und unter Rühren für 6 Stunden bei 150 °C gehalten.

[0103] Abschließend wird die Masse auf Umgebungstemperatur abgekühlt und das Reaktionslösungsmittel wird durch Destillation bei verringertem Druck abgetrennt.

[0104] Das Reaktionsprodukt wird durch HPLC unter Verwendung des Analyseverfahrens, welches in Journal für Praktische Chemie, Band 328, Heft 1, 1986, 142–148 beschrieben ist, analysiert.

Umwandlung: 100%;

Selektivität für 4,4'-MDA: 73,04

Selektivität für 2,4'-MDA: 14,54%;

Selektivität für 2,2'-MDA: 0

Molares Verhältnis 4,4'/(2,4' + 2,2'): 5,02

Trimere und schwere Komponenten: 12,41%;

BEISPIEL 22 – Chargenkatalysetest mit extrudiertem Zeolith beta, welcher mit 4% H_3BO_3 behandelt worden ist

[0105] 4 g Amminal, 10 g Anilin und 1 g extrudierter Zeolith beta in Säureform, welcher mit 4% H_3BO_3 behandelt worden ist, werden wie in Beispiel 12 in einen Glasautoklaven eingeführt. Der Autoklav wird verschlossen und unter Rühren für 6 Stunden bei 150 °C gehalten.

[0106] Abschließend wird die Masse auf Umgebungstemperatur abgekühlt und das Reaktionslösungsmittel wird durch Destillation bei verringertem Druck abgetrennt.

[0107] Das Reaktionsprodukt wird durch HPLC unter Verwendung des Analyseverfahrens, welches in Journal für Praktische Chemie, Band 328, Heft 1, 1986, 142–148 beschrieben ist, analysiert.

Umwandlung: 100%;

Selektivität für 4,4'-MDA: 67,59

Selektivität für 2,4'-MDA: 15,49%;

Selektivität für 2,2'-MDA: 3,21

Molares Verhältnis 4,4'/(2,4' + 2,2'): 3,63

Trimere und schwere Komponenten: 13,7%;

BEISPIEL 23 (VERGLEICHEND) – Katalytischer Test mit unbehandeltem ZSM-12 Zeolith

[0108] 4 g Amminal, 10 g Anilin und 1 g extrudierter ZSM-12 Zeolith in Säureform mit einem molaren Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 102$, werden in einen Glasautoklaven eingeführt.

[0109] Der Autoklav wird verschlossen und unter Rühren für 6 Stunden bei 150 °C gehalten.

[0110] Abschließend wird die Masse auf Umgebungstemperatur abgekühlt und das Reaktionslösungsmittel wird durch Destillation bei verringertem Druck abgetrennt.

[0111] Das Reaktionsprodukt wird durch HPLC unter Verwendung des Analyseverfahrens, welches in Journal für Praktische Chemie, Band 328, Heft 1, 1986, 142–148 beschrieben ist, analysiert.

Umwandlung: 100%;

Selektivität für 4,4'-MDA: 54,50%;

Selektivität für 2,4' + 2,2'-MDA: 30,36

Molares Verhältnis 4,4'/(2,4' + 2,2'): 1,66

Trimere: 10,76%;

Schwere Komponenten: 2,87%.

BEISPIEL 24 – Katalytischer Test mit ZSM-12, welcher mit 2% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ behandelt worden ist

[0112] 4 g Amminal, 10 g Anilin und 1 g ZSM-12 Zeolith in Säureform, welcher wie in Beispiel 13 mit 2% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ behandelt worden ist, werden in einen Glasautoklaven eingeführt. Der Autoklav wird verschlossen und unter Rühren für 6 Stunden bei 150 °C gehalten.

[0113] Abschließend wird die Masse auf Umgebungstemperatur abgekühlt und das Reaktionslösungsmittel wird durch Destillation bei verringertem Druck abgetrennt.

[0114] Das Reaktionsprodukt wird durch HPLC unter Verwendung des Analyseverfahrens, welches in Journal für Praktische Chemie, Band 328, Heft 1, 1986, 142–148 beschrieben ist, analysiert.

Umwandlung: 100%;

Selektivität für 4,4'-MDA: 64,86

Selektivität für 2,4'-MDA: 11,85%;

Selektivität für 2,2'-MDA: 0

Molares Verhältnis 4,4'/(2,4' + 2,2'): 5,47

Trimere und schwere Komponenten: 23,29%;

BEISPIEL 25 – Katalytischer Test mit ZSM-12, welcher mit 2% H_3BO_3 behandelt worden ist

[0115] 4 g Amminal, 10 g Anilin und 1 g ZSM-12 Zeolith in Säureform, welcher mit 2% H_3BO_3 behandelt worden ist, werden in einen Glasautoklaven eingeführt, wie es in Beispiel 14 gezeigt ist. Der Autoklav wird verschlossen und unter Rühren für 6 Stunden bei 150 °C gehalten.

[0116] Abschließend wird die Masse auf Umgebungstemperatur abgekühlt und das Reaktionslösungsmittel wird durch Destillation bei verringertem Druck abgetrennt.

[0117] Das Reaktionsprodukt wird durch HPLC unter Verwendung des Analyseverfahrens, welches in Journal für Praktische Chemie, Band 328, Heft 1, 1986, 142–148 beschrieben ist, analysiert.

Umwandlung: 100%;

Selektivität für 4,4'-MDA: 66,40

Selektivität für 2,4'-MDA: 11,20%;

Selektivität für 2,2'-MDA: 2,95

Molares Verhältnis 4,4'/(2,4' + 2,2'): 4,69

Trimere und schwere Komponenten: 19,62%;

BEISPIEL 26 Katalytischer Test in einem Festbettreaktor mit unbehandeltem Zeolith beta (VERGLEICHEND)

[0118] 5 cm³ Zeolith beta, welcher gemäß Beispiel N.3 mit einem molaren Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$, komprimiert bei 20 Tonnen und ausgesiebt bei 70–100 mesh, hergestellt worden ist, werden in einen röhrenförmigen Reaktor mit einem Durchmesser von 12,5 mm und einer Länge von 390 mm eingeführt. Ein Gemisch aus 30 Volumen-% Amminal in Anilin wird anschließend in den Reaktor bei einer Temperatur von 180 °C bei 4 bar Druck und einer L.H.S.V. (Liquid Hourly Space Velocity) von 7,2 h⁻¹ bezogen auf die aktive Phase eingeführt.

[0119] Es werden Proben zu den Zeitpunkten, welche in Tabelle 1 gezeigt sind, entnommen, welche im Anschluss an die Abtrennung von Lösungsmittel bei verringertem Druck gemäß den zuvor beschriebenen Verfahren analysiert werden.

[0120] Für alle Proben ist die Amminalumwandlung vollständig.

TABELLE 1

Zeit im Strom (time on stream, t.on.s.) (h)	Verhältnis (4,4'/2,4' + 2,2')	4,4' MDA %	2,4' + 2,2' MDA %	Schwere Komponenten + Trimere %
2	2,06	63,4	30,79	5,81
4	2,13	64,04	30,06	5,36
6	2,08	63,77	30,56	5,67
20	2,08	64,01	30,72	5,27
24	2,14	64,31	30,07	5,62

BEISPIEL 27 Katalytischer Test in einem Festbettreaktor mit Zeolith beta, welcher mit 1% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ behandelt worden ist

[01211] 5 cm³ Zeolith beta, welcher mit 1% (NH₄)₂HPO₄ behandelt worden ist (hergestellt gemäß Beispiel 8), komprimiert bei 20 Tonnen und ausgesiebt bei 70–100 mesh werden in einen röhrenförmigen Reaktor mit einem Durchmesser von 12,5 mm und einer Länge von 390 mm eingeführt. Anschließend wird ein Gemisch aus 30 Volumen-% Amminal in Anilin in den Reaktor bei einer Temperatur von 180 °C, einem Druck von 4 bar und einer L.H.S.V. (Liquid Hourly Space Velocity) von 7,2 h⁻¹ bezogen auf die aktive Phase eingeführt.

[0122] Es werden Proben zu den in Tabelle 2 gezeigt Zeitpunkten entnommen, welche im Anschluss an die Abtrennung von Lösungsmittel bei verringertem Druck gemäß den zuvor beschriebenen Verfahren analysiert werden.

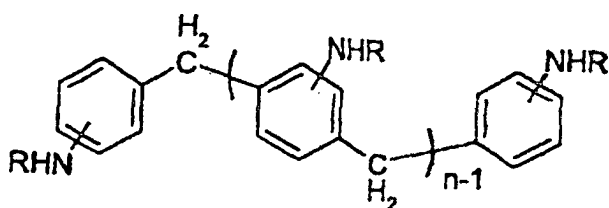
[0123] Für alle Proben ist die Amminialumwandlung vollständig.

TABELLE 2

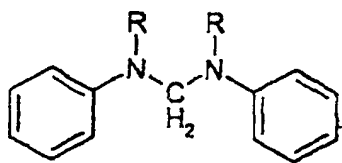
t.on.s. (h)	Verhältnis (4,4'/2,4' + 2,2')	4,4' MDA %	2,4' + 2,2' MDA %	Schwere Komponenten + Trimere %
2	2,48	66,72	26,83	6,45
4	2,52	65,26	25,9	8,84
18	2,53	63,49	25,09	11,42
20	2,54	62,79	24,72	12,49
22	2,52	62,04	24,6	13,33
24	2,60	60,35	23,2	16,44

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Methandiphenyldiamin oder einem Gemisch aus Methandiphenyldiamin und seinen höheren Homologen mit der allgemeinen Formel (I):



wobei R unabhängig ausgewählt ist aus Wasserstoff, einer C1 bis C8 Alkylgruppe, einer C4 bis C10 Cycloalkylgruppe und einer C6 bis C12 aromatischen Gruppe und n von 1 bis 5 ist, das die Durchführung einer Umlagerungsreaktion der Zwischenstufe mit der allgemeinen Formel (II) umfasst:



in Gegenwart eines Zeoliths in Säureform mit einem "Spaciousness Index" von 2,5 bis 19, wobei der Zeolith durch ein Verfahren umfassend i) eine oder mehrere Behandlungen mit einer wässrigen Lösung umfassend Phosphorsäure und/oder Borsäure und gegebenenfalls umfassend ein Salz davon, ii) Entfernen wenigstens eines Teils des Lösungsmittels und iii) Kalzinieren des behandelten Katalysators, oberflächenmodifiziert ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, in welchem der Zeolith ein synthetisches kristallines Material mit der Zusammensetzung (III) umfasst:



wobei x kleiner als 1 ist, p eine ganze Zahl größer als oder gleich 1 ist, M ein Metall aus den Gruppen IA oder IIA ist, oder ein Lanthanid ist, n die Wertigkeit von M ist, und wobei M teilweise oder vollständig gegen H^+ , $(NH_4)^+$ oder gegen $(NR'_4)^+$ ausgetauscht sein kann, wobei R' eine Alkylgruppe oder eine Arylgruppe ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der Zeolith aus Beta-Zeolith, Mordenit, ZSM-12, MCM-22 und ERB-1 ausgewählt ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei der Zeolith aus Beta-Zeolith und ZSM-12 ausgewählt ist.

5. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, wobei die Behandlung zur Oberflächenmodifizierung durch Eintauchen fester Zeolith-Partikel in eine flüssige Phase umfassend Phosphorsäure und/oder Borsäure und gegebenenfalls umfassend ein Salz davon, verdünnt in Wasser mit einer Konzentration von 0.1 bis 10 Gew.-% und bei einer Temperatur im Bereich zwischen 20 und 100 °C durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, wobei am Ende der Behandlung in Schritt i) zur Modifizierung des Zeoliths wenigstens ein Teil der flüssigen Phase entfernt wird und die verbleibenden Feststoff bei einer Temperatur von wenigstens 400 °C kalzinieren werden.

7. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, wobei die Behandlung zur Oberflächenmodifizierung einmal oder mehrmals wiederholt wird.

8. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, wobei der Zeolith so wie er vorliegt oder nach der teilweisen isomorphen Substitution von Aluminium durch ein Metal ausgewählt aus Bor, Eisen und Gallium, modifiziert wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Oberflächenmodifizierung des Zeoliths in Form extrudierter Tabletten stattfindet und die Modifizierung direkt auf den Tabletten stattfindet.

10. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, wobei der Zeolith mit einem Bindemittel vermischt wird.

11. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, wobei die Umlagerungsreaktion bei einer Temperatur von 50 bis 250 °C durchgeführt wird.

12. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, wobei die Umlagerungsreaktion in Gegenwart eines Lösungsmittels stattfindet, wobei das Lösungsmittel aus gegebenenfalls substituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffen und Anilin ausgewählt ist.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das Lösungsmittel aus Anilin und einem chlorierten aromatischen Lösungsmittel ausgewählt ist.

14. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, wobei die Zwischenstufe der allgemeinen Formel (II) Wasser in einer Menge gleich oder weniger als 3 Gew.-% enthält.

15. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Umlagerungsreaktion durch in Kontakt bringen des Zeolith-Katalysators mit einem Reaktionsgemisch umfassend Anilin, oder ein Anilin-Derivat und Formaldehyd oder eine Verbindung, die unter den Reaktionsbedingungen Formaldehyd bilden kann, durchgeführt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die Reaktion mit einem Überschuss Anilin oder seinem Derivat, das als Reagenz und als Lösungsmittel wirkt, durchgeführt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung einer Verbindung mit der allgemeinen Formel (I), umfassend:

- (a) Umsetzen von Anilin oder einem Derivat von Anilin und Formaldehyd, oder einer Vorstufe von Formaldehyd, um ein Amin der Formel (II) gegebenenfalls in einem Lösungsmittel zu bilden;
- (b) Entfernen von gegebenenfalls vorliegendem Wasser aus dem Amin (II) bis zu einer verbleibenden Wasserkonzentration von 3% oder weniger bezogen auf das Gewicht desamins (II);
- (c) gegebenenfalls Verdünnen des Produkts aus Schritt (b) in einem Lösungsmittel;
- (d) Isomerisieren desamins (II) dadurch, dass es einer Reaktionszone zugeführt wird, die einen Zeolith in Säureform mit einem "Spaciousness Index" von 2,5 bis 19 enthält, wobei der Zeolith durch ein Verfahren umfassend i) eine oder mehrere Behandlungen mit einer wässrigen Lösung umfassend Phosphorsäure und/oder Borsäure und gegebenenfalls umfassend ein Salz davon, ii) Entfernen wenigstens eines Teils des Lösungsmittels und iii) Kalzinieren des behandelten Katalysators, oberflächenmodifiziert ist, und wobei die Reaktionszone in Schritt d) sich bei Umgebungsdruck oder einem Druck befindet, um des Reaktionsgemisch bei einer Temperatur von 50 bis 250 °C in einem flüssigen Zustand zu halten; und
- (e) Gewinnen des Methandiphenyldiamins und/oder seiner höheren Homologen.

18. Verfahren nach Anspruch 17, in welchem das Amin (II) schrittweise der Reaktionszone zugeführt wird, wobei ein vertikaler Reaktor verwendet wird, der mit zwei oder mehreren seitlichen Einlässen versehen ist.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 oder 18, in welchem das nach der Isomerisierung erhaltene Gemisch vollständig oder teilweise in Schritt a) oder in Schritt d) wieder verwendet wird.

20. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung einer Verbindung mit der allgemeinen Formel (I), welches das Umsetzen von Anilin, oder von einem seiner Derivate, und von Formaldehyd, oder von einer seiner Vorstufen, in einem Einstufenreaktionsschritt in Gegenwart eines Zeoliths in Säureform mit einem "Spaciousness Index" von 2,5 bis 19 umfasst, wobei der Zeolith durch ein Verfahren umfassend i) eine oder mehrere Behandlungen mit einer wässrigen Lösung umfassend Phosphorsäure und/oder Borsäure und gegebenenfalls umfassend ein Salz davon, ii) Entfernen wenigstens eines Teils des Lösungsmittels und iii) Kalzinieren des behandelten Katalysators, oberflächenmodifiziert ist.

21. Verfahren nach Anspruch 20, in welchem das Anilin/Formaldehyd-Molverhältnis von 2 bis 15 reicht, die Reaktionstemperatur 50 bis 250 °C beträgt und der Druck dergestalt ist, dass das mit den Reagenzien zugegebene Wasser, oder das während der Reaktion gebildete Wasser, kontinuierlich aus dem Reaktionsschritt entfernt wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 und 21, in welchem sich die Verweilzeiten in der Flüssigphase zwischen 0,5 und 10 Stunden bewegen und sich das Verhältnis Katalysator/Beladungs-Gewicht in einem Bereich zwischen 1/20 und 1/300 bewegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen