

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 352**

51 Int. Cl.:
B01J 21/08 (2006.01)
B01J 21/12 (2006.01)
B01J 21/14 (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01)
B01J 23/08 (2006.01)
C07C 209/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02790001 .8**
96 Fecha de presentación: **04.12.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1471998**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.11.2004**

54 Título: **AVANCES EN CATÁLISIS DE AMINACIÓN.**

30 Prioridad:
14.12.2001 US 340658 P
18.04.2002 US 124925

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.02.2012

73 Titular/es:
HUNTSMAN PETROCHEMICAL LLC
10003 WOODLOCH FOREST DRIVE
THE WOODLANDS, TX 77380, US

72 Inventor/es:
RENKEN, Terry, L. y
FORKNER, Matthew, W.

74 Agente: **Zuazo Araluze, Alexander**

ES 2 375 352 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).

DESCRIPCION

Avances en catálisis de aminación.

5 **Campo técnico**

Esta invención se refiere a catalizadores útiles en la preparación de aminas mediante aminación reductora. Más particularmente, se refiere a catalizadores y procedimientos para su uso en la producción de aminas a partir de alcoholes, cetonas y aldehídos. Los catalizadores según la invención comprenden nuevas combinaciones de componentes metálicos, nuevas combinaciones que en tales catalizadores producen un rendimiento mejorado en un procedimiento de aminación reductora que emplea los catalizadores proporcionados.

Antecedentes

15 En sentido estricto, "aminación reductora" se refiere a la reacción de un aldehído o cetona con amoniaco (o una amina primaria o secundaria) e hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación metálico para dar un producto de amina primaria, secundaria o terciaria. Los alcoholes primarios y secundarios también experimentan la misma reacción, excepto que no se consume hidrógeno en la reacción. En general se ha encontrado que catalizadores útiles en aminación reductora de aldehídos y cetonas también son útiles en la aminación de alcoholes, aunque la reducción de un alcohol en general requiere una temperatura considerablemente superior.

25 Catalizadores útiles en procedimientos de aminación reductora y aminación del alcohol han sido el objeto de un gran volumen de trabajo por los químicos, y la técnica anterior está repleta de patentes que se refieren a procedimientos y/o materiales catalíticos usando materiales catalíticos como lo que se incluyen en las siguientes patente estadounidense: 6.159.894; 6.057.442; 6.037.295; 6.046.359; 5.986.138; 5.958.825; 5.723.641; 5.367.112 y 4.152.353, así como las solicitudes de PCT internacionales WO 96/01146 y WO 94/24091. Todas las patentes y publicaciones de solicitud de patente mencionadas en el presente documento se incorporan como referencia al mismo en su totalidad.

30 Catalizadores útiles en aminación reductora a menudo han comprendido históricamente metales tales como Ni, Co, y Cu como el principio activo, y algunas veces se refieren a como catalizadores de hidrogenación / deshidrogenación porque éstos son activos en ambos tipos de reacciones. Otros elementos de la tabla periódica de los elementos frecuentemente se incorporan en el catalizador para adaptar óptimamente la actividad o selectividad del catalizador para el procedimiento particular en el que se emplea. Las patentes estadounidenses n.ºs 4.153.581; 4.409.399; 35 4.152.353 son descriptivas de algunos de los tipos de catalizadores de aminación reductora con más éxito. Habermann, en la patente estadounidense n.º 4.153.581, da a conocer un método de preparación de aminas usando un catalizador que comprende desde aproximadamente el 20 hasta aproximadamente el 90 por ciento de cobalto, desde aproximadamente el 8 hasta aproximadamente el 72 por ciento de cobre y desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 16 por ciento de un tercer componente seleccionado del grupo que consiste en hierro, zinc, zirconio y mezclas de los mismos. El catalizador de la patente estadounidense n.º 4.153.581 se especifica para comprender al menos el 20 por ciento de cobalto. Puesto que el cobalto es un metal relativamente caro, es deseable por motivos prácticos tener a mano un catalizador útil en la aminación reductora de alcoholes, etc., que tiene actividad igual o superior a los catalizadores que portan cobalto a un coste reducido sobre los catalizadores que portan cobalto.

45 Las condiciones del procedimiento de aminación reductora se usan normalmente para preparar aminas primarias mediante reacción de un alcohol con amoniaco. Normalmente puede lograrse la buena selectividad en la amina primaria cuando se hace reaccionar un alcohol secundario en presencia de amoniaco en exceso sobre un catalizador adecuado y en condiciones de reacción conocidas por los expertos en la técnica. Los alcoholes primarios como reactivos, sin embargo, en las mismas condiciones y el catalizador dan lugar a la selectividad de amina primaria inferior, a favor del producto de amina secundaria significativamente superior y subproductos de "hidrogenólisis" indeseados significativamente superiores, especialmente a niveles superiores de conversión del alcohol. Los subproductos de hidrogenólisis se forman mediante escisión reductora, o la adición formal de hidrógeno a través de enlaces C-C, C-O y C-N.

55 En el caso de la aminación de dietilenglicol, los productos comercialmente útiles primarios son 2-aminoetoxietanol, morfolina y bis(aminoetil)éter. Los subproductos formados mediante reacciones de hidrogenólisis y subproductos de hidrogenólisis aminados relacionados incluyen: metano, dióxido de carbono, etilenglicol, etanol, etilamina, etanolamina, etilendiamina, 2-metoxietanol y 2-metoxietilamina. Los subproductos de peso molecular superior tales como N-etilmorfolina, N-aminoetilmorfolina, 2-(N-etilaminoetoxi)etanol, etc., también se forman en condiciones de reacción. La formación de estos materiales conduce a rendimientos inferiores de los productos deseados, y también complica el procedimiento de purificación. Un catalizador que produce menos de estos subproductos que conllevan a la producción de moléculas deseadas es ventajoso desde una perspectiva comercial.

65 La patente estadounidense 4.152.353 da a conocer catalizadores que contienen Ni (20-49%), Cu (36-79%), y Fe, Zn, y/o Zr (1-15%) útiles en la conversión de alcoholes en aminas primarias. La patente estadounidense 6.057.442

describió catalizadores que contenían Ni (14-70% como NiO), Cu (1-30% como CuO) y Zr (20-85% como ZrO₂), con Al₂O₃ y/o MnO₂ (0-10%), útiles en la conversión de alcoholes en aminas. Ejemplos en esta patente dan como resultado la aminación de dietilenglicol en 2-aminoetoxietanol y morfolina. Sin embargo, los ejemplos en estas patentes no especifican las selectividades para los subproductos de hidrogenólisis. Sin embargo, en la experiencia similar los catalizadores proporcionaron niveles relativamente altos de subproductos de hidrogenólisis en la aminación de dietilenglicol. En la práctica, los niveles altos de estos subproductos presentan productos con rendimientos inferiores, problemas en la purificación y rendimientos globales inferiores de los productos de amina deseados. Por tanto, si se proporcionaron catalizadores con las selectividades mejoradas en las aminas primarias deseadas sobre los catalizadores de aminación reductora de la técnica anterior, tales catalizadores representarían un avance significativo en la técnica, acorde con el grado de reducción de la formación de subproducto durante su uso y el coste para fabricar el catalizador.

A partir del documento US 4.621.158, se sabe que usar una combinación de Sn y Co como catalizador en la reacción de proporcionar aminas haciendo reaccionar alcoholes y/o aldehídos con aminas primarias y/o secundarias o con amoniaco.

Un catalizador de aminación que comprende Cu y Sn sobre un soporte se conoce de GB2006773.

Sumario de la invención

Un aspecto de la presente invención es un catalizador útil en aminación reductora que comprende los elementos níquel, cobre, zirconio, estaño y oxígeno, tal como se define en la reivindicación 1. Otro aspecto de la invención es el uso de un catalizador de este tipo en un procedimiento de aminación reductora, tal como se define en la reivindicación 3.

Descripción detallada

Se ha descubierto que la inclusión de estaño en catalizadores útiles en aminación reductora da como resultado la reducción de las cantidades de subproductos de hidrogenólisis no deseados producidos durante la aminación reductora. El uso de los catalizadores de la presente invención aumenta en nivel de selectividad en el producto de amina deseada y minimiza la formación de subproducto. Un catalizador no según la invención y en el que la adición de estaño ha mostrado un efecto beneficioso con respecto a esto es un catalizador que contiene estaño, níquel, cobre, cromo y oxígeno. Un catalizador según la invención y en el que la adición de estaño ha mostrado un efecto beneficioso con respecto a esto es un catalizador que contiene estaño, níquel, cobre, zirconio y oxígeno. Estas descubiertas han llevado a creer que la presencia de estaño en general cuando se añade a un catalizador útil en aminación reductora de la técnica anterior que también contiene níquel y cobre mostrará efectos beneficiosos similares.

Los catalizadores según la invención se preparan preferiblemente mediante un procedimiento que comprende las etapas de: 1) coprecipitar a partir de una disolución acuosa que contiene los iones metálicos deseados que van a presentarse en el catalizador acabado, como sus sales de carbonato; 2) aclarar los carbonatos coprecipitados para eliminar impurezas; 3) calcinar la mezcla de carbonatos coprecipitados para producir una mezcla de óxidos metálicos; 4) activar los óxidos metálicos mezclados mediante reducción con hidrógeno; y 5) formación de gránulos o comprimidos útiles para un procedimiento de lecho fijo.

Los catalizadores según la invención son útiles en la aminación de una amplia gama de alcoholes monofuncionales y polifuncionales que tienen una amplia gama de pesos moleculares. Tales alcoholes incluyen, sin limitación, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicoles y polipropilenglicoles. Los polipropilenglicoles adecuados para la aminación reductora con un catalizador según la invención incluyen los designados como JEFFOL® PPG-230, JEFFOL® PPG-400 y JEFFOL® PPG-2000 que están disponibles de Huntsman Petrochemical Corporation of Austin, Texas.

El procedimiento de aminación

Un procedimiento de aminación que usa un catalizador según la invención se lleva a cabo preferiblemente en un reactor de lecho fijo en presencia de hidrógeno y amoniaco en exceso, ambos bajo presión. En una forma alternativa de la invención, pueden emplearse aminas distintas de amoniaco, tal como metilamina, etilamina, etc. Los procedimientos de aminación reductora generalmente conocidos en la técnica que emplean un catalizador pueden usarse junto con los catalizadores de la presente invención.

Un procedimiento según la invención que usa un catalizador proporcionado según la invención no se limita a un conjunto de condiciones de limitación. La corriente de alimentación puede ser líquida, de fluido supercrítico o gaseosa, y la corriente del producto de reacción tomada de la zona de reacción puede ser líquida, de fluido supercrítico, o gaseosa. No es necesario que la corriente de alimentación y la corriente del producto de reacción estén en el mismo estado físico. El diseño del reactor también no es estrictamente crítico. La alimentación al mismo puede ser de flujo ascendente o flujo descendente, y pueden emplearse las características de diseño en el reactor que optimizan el flujo pistón en el reactor.

Los reactivos pueden alimentarse como una corriente, normalmente de manera continua, en el lecho fijo del catalizador. El catalizador sólido está habitualmente en forma de gránulos, comprimidos, materiales extruidos, esferas, etc. Los componentes de catalizador activos pueden o bien no soportarse o bien depositarse sobre un material de soporte, tal como se conoce los expertos en la técnica, tal como alúmina, sílice, etc. La reacción se produce en el lecho y por tanto el lecho define la zona de reacción. El efluente del lecho o la zona de reacción también es una corriente que comprende los componentes sin reaccionar de la corriente de alimentación y los productos de reacción de la amina principal, más varias otros compuestos de amina.

Las condiciones para reacción también no se limitan estrictamente. Por ejemplo, las presiones para llevar a cabo el procedimiento pueden oscilar entre aproximadamente 1,90 MPa (300 psig) y aproximadamente 27,5 MPa (4000 psig), más preferiblemente entre aproximadamente 8 MPa y aproximadamente 14 MPa. Además, el procedimiento puede llevarse a cabo normalmente a temperaturas desde aproximadamente 120°C hasta aproximadamente 300°C, preferiblemente desde aproximadamente 150°C hasta aproximadamente 250°C.

Los siguientes ejemplos se pretenden para los fines de ilustración de esta invención y no deben considerarse como limitativos del alcance de la invención de ninguna manera. Con el fin de preparar comparaciones directas de los diversos catalizadores evaluados, se eligió un conjunto de condiciones de reacción específico. Tal como se conoce bien en la técnica, pueden cambiarse las mezclas de producto de cualquier procedimiento de reacción variando tales cosas como la razón molar de alimentación de reactivos, recirculación de producto, concentración de hidrógeno, velocidad espacial de alimentación, tiempo sobre productos orgánicos, temperatura y similares. La selección de estas variables de funcionamiento es dependiente de las conversiones deseadas, selectividad del producto y tasa de producción deseada.

En los ejemplos que siguen, se caracterizaron los catalizadores mediante área superficial BET usando un instrumento de flujo de un único punto Micromeritics, mediante el volumen de poro total ("TPV") usando un instrumento de porosimetría de mercurio Quantachrome y mediante la resistencia a la trituración del comprimido, usando un instrumento Chatillon.

En cada uno de los ejemplos de aminación de dietilenglicol que sigue, se cargó completamente el reactor de 100 cc con el catalizador de prueba. Se sometió el lecho de catalizador a una reactivación de 2 h con hidrógeno a 250°C. Se alimentaron de manera continua tanto el dietilenglicol como amoniaco a 100 g/h y se alimentó gas de hidrógeno a 2,1 l/h (calibrado a 0°C y 1 atm). Se tomaron las muestras a varias temperaturas tras el tiempo transcurrido suficiente para que el reactor se estabilice en condiciones consistentes y efluente del producto. Se midió la temperatura de reacción en el "punto caliente" mediante lecturas de termopar en la piel externa del reactor. Se analizaron las muestras de efluente del reactor mediante CG usando una columna capilar y se determinaron los % en peso de los componentes. Se usaron las siguiente abreviaturas para indicar las siguientes especies químicas: EGME es etilenglicol monometil éter; EDA es etilendiamina; BAEE es bisaminoetiléter; 2-aminoetoxietanol es AEE y DEG es dietilenglicol.

Preparaciones de catalizador

Ejemplo comparativo 1

Catalizador que contiene Ni-Cu-Zr. A temperatura ambiente con mezclado eficaz, se añadió una disolución que consiste en 2908 g (10 mol) de nitrato de níquel (II) *6 H₂O, 358 g (1,54 mol) de nitrato de cobre (II) *2,5 H₂O y 279 g (0,37 mol) de disolución de acetato de zirconio al 15% y 5 litros de agua desionizada, a lo largo de aproximadamente 2 horas a una disolución de 1410 g (13,3 mol) de carbonato de sodio en 5 litros de agua desionizada. Se filtró la suspensión resultante para eliminar las aguas madre y se resuspendió el sólido con 6 litros de agua desionizada y se filtró de nuevo. Entonces se secó la mezcla de sal de carbonato sólida en un horno a vacío a 110-150°C durante la noche y entonces se calcinó (aumento de 1°C/min. hasta 460°C) para descomponer los carbonatos en los óxidos. Se suspendió el óxido resultante con 4 litros de agua desionizada, se filtró, se resuspendió con otros 4 litros de agua desionizada, y se filtró de nuevo. Se secó la mezcla de óxido lavada en un horno a vacío a 110-150°C durante la noche. Entonces se mezcló el polvo seco con grafito al 3% en peso y se formó mediante compresión en gránulos de ½ pulgada de diámetro.

Entonces se cargaron los gránulos formados mediante compresión en un horno de tubo para la reducción. Se purgó el reactor cargado con nitrógeno y se calentó hasta 250°C. Entonces se introdujo hidrógeno a aproximadamente el 5% en moles en la corriente de nitrógeno. Se mantuvo el reactor en estas condiciones hasta que no se observó condensación de agua en la corriente de gas que sale. Se aumentó la tasa de hidrógeno y se redujo la tasa de nitrógeno en incrementos a lo largo de aproximadamente 6 horas hasta que se estuviese alimentando hidrógeno puro a través del lecho de catalizador. Entonces se mantuvo la temperatura durante 2 horas a 250°C, luego se aumentó hasta 325°C y se mantuvo durante la noche. Entonces se apagó en calor en el reactor y se enfrió el reactor. Se apagó la alimentación de hidrógeno y se inició la alimentación con nitrógeno para purgar el hidrógeno del reactor. Tras aproximadamente una hora de purgado, se introdujo aire a aproximadamente el 5% en la corriente de nitrógeno y se observó que pasaba una reacción exotérmica a través del lecho a medida que tenía lugar algo de oxidación superficial. Se mantuvieron estas condiciones durante la noche. Sin reacción exotérmica evidente en el

reactor, se aumentó entonces el flujo de aire en incrementos y se redujo el nitrógeno hasta que estuviese alimentándose aire puro a través del lecho de catalizador. Entonces se descargó el catalizador del reactor y se formó en comprimidos de 1/8 pulgadas de diámetro por 1/8 pulgadas de longitud usando una máquina de 16 fases Stokes. Se facilitan en la tabla 1 el resultado del análisis elemental, área superficial BET, porosimetría de mercurio y prueba de resistencia a la trituración. También se facilitan los resultados de los estudios de aminación de DEG.

5

Ejemplo comparativo 1 Ni-Cu-Zr							
% de Ni	% de Cu	% de ZrO ₂	% de SnO	% de Cr	SA (BET)	TPV (cc/g)	Aplastamiento Prom. (lb)
81,6	13,4	5,0	-	-	30,0	0,106	15,0
Aminación de DEG, % en peso del componente en el efluente del reactor							
Temp. de reacción en el punto caliente (°C)			170°	180°	190°	200°	210°
EGME + EGME-Amina			0,16	0,26	0,52	0,63	0,82
EDA			0,05	0,14	0,28	0,29	0,29
Morfolina			3,53	10,81	26,11	36,90	45,60
BAEE			0,34	0,93	1,53	1,81	1,83
AEE			23,07	34,37	34,13	29,94	24,69
DEG			70,70	47,69	26,67	16,36	11,59
Componentes pesados			0,83	2,38	3,75	4,51	3,89
% de conversión de DEG			29,30	52,31	73,33	83,64	88,41

Ejemplo 2

10

Catalizador que contiene Ni-Cu-Zr-Sn. Este catalizador es similar en la formulación a la descrita en el ejemplo comparativo 1, excepto que se incorporó Sn en la formulación usando tetracloruro de estaño (IV) como reactivo.

15

Se preparó una disolución de sal metálica, que consistía en 2908 g (10 mol) de nitrato de níquel (II) *6 H₂O y 358 g (1,54 mol) de nitrato de cobre (II) *2,5 H₂O, 301 g (0,40 mol) de acetato de zirconio (disolución al 15%), 126 g (0,36 mol) de tetracloruro de estaño y 5 litros de agua desionizada. Se añadieron simultáneamente esta disolución y una disolución básica, que consistía en 1415 g (13,4 mol) de carbonato de sodio y 5 litros de agua desionizada, con agitación eficaz a un recipiente de reacción a temperatura ambiente. Se filtró el precipitado resultante, se lavó, se secó, se calcinó, se redujo y se estabilizó y se preparó comprimidos tal como se describe en el ejemplo 1. Se facilitan en la tabla 1 los resultados del análisis elemental, área superficial BET, porosimetría de mercurio y resistencia a la trituración. También se facilitan los resultados de los estudios de la animación de DEG.

20

Ejemplo 2 Ni-Cu-Zr-Sn							
% de Ni	% de Cu	% de ZrO ₂	% de SnO	% de Cr	SA (BET)	TPV (cc/g)	Aplastamiento Prom.(lb)
76,8	12,6	5,1	5,6	-	42,2	0,089	13,6
Aminación de DEG, % en peso del componente en el efluente del reactor							
Temp. de reacción en el punto caliente (°C)			170°	180°	190°	200°	210°
EGME + EGME-Am			0,07	0,02	0,07	0,10	0,14
EDA			0,08	0,11	0,24	0,31	0,29
Morfolina			3,58	5,57	22,34	50,63	68,15
BAEE			0,84	2,27	5,40	4,96	2,74
AEE			25,46	36,79	35,61	16,22	2,88
DEG			67,82	50,71	22,03	5,62	0,36
Componentes pesados			0,72	2,25	7,26	8,83	8,41
% de conversión de DEG			32,18	49,29	77,97	94,38	99,64

25

El catalizador de la invención realizado en el ejemplo 2 proporcionó sorprendentemente niveles significativamente inferiores de los subproductos de hidrogenólisis EGME y EGME-amina en conversiones equivalentes que hizo el catalizador de la técnica anterior del ejemplo comparativo 1. También sorprendente fueron los niveles significativamente superiores del co-producto de BAEE deseable. Estos efectos positivos son claramente atribuibles en presencia de estaño en la formulación. También se encontró que el catalizador de Ni-Cu-Zr-Sn de este ejemplo va a activarse completamente en la afinación de DEG.

30

Ejemplo comparativo 3

Catalizador que contiene Ni-Cu-Zr. Se preparó este catalizador, que contiene aproximadamente el 35% de ZrO₂, usando un procedimiento similar como en el ejemplo comparativo 1.

- 5 A temperatura ambiente con mezclado eficiente, se añadió una disolución que consistía en 4362 g (15 mol) de nitrato de níquel (II) *6 H₂O, 537 g (2,31 mol) de nitrato de cobre (II) *2,5 H₂O y acetato de zirconio, 3386 g (15% disolución, 4,5 mol) en 10 litros de agua desionizada, a lo largo de aproximadamente 2 horas a una disolución de 2805 g (26,5 mol) de carbonato de sodio en 9 litros de agua desionizada. Se filtró la suspensión resultante y se lavó el sólido resuspendiendo dos veces con 10 litros de agua desionizada fresca, seguido de filtración. Las etapas de preparación de catalizador posteriores fueron idénticas a las descritas en el ejemplo 1. Se analizó el catalizador granulado resultante y se facilitaron los resultados en la tabla 1. También se muestran los resultados de los estudios de aminación de DEG.

Ejemplo Comparativo 3 Ni-Cu-Zr							
% de Ni	% de Cu	% de ZrO ₂	% de SnO	% de Cr	SA (BET)	TPV (cc/g)	Aplastamiento Prom.(lb)
55,7	9,3	35,1	-	-	66,6	0,086	16,7
Aminación de DEG, % en peso del componente en el efluente del reactor							
Temp. de reacción en el punto caliente (°C)			170°	180°	190°	200°	210°
EGME + EGME-Am			0,11	0,24	0,43	0,68	0,75
EDA			0,03	0,09	0,20	0,29	0,26
Morfolina			1,99	7,30	16,05	29,92	29,43
BAEE			0,15	0,49	0,99	1,42	1,43
AEE			18,09	29,05	34,91	32,70	33,15
DEG			78,70	59,56	40,46	24,04	25,33
Componentes pesados			0,13	1,00	2,33	3,09	2,08
% de conversión de DEG			21,30	40,44	59,54	75,96	74,67

- 10 Se encontraron los resultados de la aminación de DEG con el catalizador de Ni-Cu-Zr del ejemplo comparativo 3 que son similares a los del ejemplo comparativo 1, tanto la selectividad como la actividad del catalizador.

15 Ejemplo 4

- Catalizador que contiene Ni-Cu-Zr-Sn. Este catalizador fue similar a la composición en el catalizador en el ejemplo comparativo 3, excepto que se incorporó aproximadamente el 5% de SnO en el catalizador usando polvo de SnO de malla pequeña.
- 20 Se preparó una disolución de sal metálica, que consistía en 1454 g (5 mol) de nitrato de níquel (II) *6 H₂O y 179 g (0,77 mol) de nitrato de cobre (II) nitrato *2,5 H₂O, 1129 g (1,50 mol) de acetato de zirconio (disolución al 15%) y 3,5 litros de agua desionizada. Se añadió esta disolución a lo largo de 2 h a una suspensión bien agitada compuesta por 935 g (8,8 mol) de carbonato de sodio, 29 g (0,21 mol) de óxido de estaño II y 3 litros de agua desionizada. Se filtró el precipitado resultante, se lavó, se secó, se calcinó, se redujo y se estabilizó y se preparó comprimidos tal como se describe en el ejemplo 1. Se facilitan en la tabla 1 los resultados del análisis elemental, área superficial BET, porosimetría de mercurio y resistencia a la trituración. También se facilitan los resultados en los estudios de aminación de DEG.

Ejemplo 4 Ni-Cu-Zr-Sn							
% de Ni	% de Cu	% de ZrO ₂	% de SnO	% de Cr	SA (BET)	TPV (cc/g)	Aplastamiento Prom.(lb)
52,8	8,8	33,3	5,1	-	67,1	0,080	20,2
Aminación de DEG, % en peso del componente en el efluente del reactor							
Temp. de reacción en el punto caliente (°C)			170°	180°	190°	200°	210°
EGME + EGME-Am			0,00	0,13	0,07	0,12	0,18
EDA			0,01	0,03	0,22	0,36	0,42
Morfolina			0,06	4,13	13,73	36,77	58,50
BAEE			0,01	1,09	2,86	4,93	4,38
AEE			4,44	30,84	39,45	29,01	12,77
DEG			95,15	61,03	35,75	13,04	2,76
Componentes pesados			0,14	1,11	3,44	5,82	6,26
% de conversión de DEG			4,85	38,97	64,25	86,96	97,24

- 30 De nuevo, sorprendentemente, la selectividad en los subproductos de hidrogenólisis EGMA y EGME-Am es baja en comparación con la obtenida con el catalizador del ejemplo comparativo 3. El nivel del co-producto de BAEE deseado también es significativamente superior con el catalizador que contiene Sn del ejemplo 4. Las selectividades mejoradas se atribuyen en presencia del Sn.

Ejemplo comparativo 5

5 Se ha descrito la preparación de este catalizador de Ni-Cu-Cr en la patente estadounidense 3.037.025 (Texaco, Godfrey) y 3.151.115 (Texaco, Moss & Godfrey). Se suministró el material usado en este experimento mediante un proveedor comercial usando procedimientos similares. A continuación se facilitan los resultados de los estudios de aminación de DEG.

Ejemplo 5 Ni-Cu-Cr							
% de Ni	% de Cu	% de ZrO ₂	% de SnO	% de Cr	SA (BET)	TPV (cc/g)	Aplastamiento Prom.(lb)
72,0	12,0	-	-	2,0	25,0	0,090	25,0
Aminación de DEG, % en peso del componente en el efluente del reactor							
Temp. de reacción en el punto caliente (°C)			170°	180°	190°	200°	210°
EGME + EGME-Am			0,13	0,21	0,37	0,70	1,08
EDA			0,01	0,20	0,06	0,13	0,19
Morfolina			1,19	3,22	9,51	23,52	42,67
BAEE			0,13	0,38	0,81	1,32	1,50
AEE			14,57	23,26	32,44	33,07	22,43
DEG			83,41	71,47	52,76	31,14	15,15
Componentes pesados			0,04	0,18	1,29	3,72	5,83
% de conversión de DEG			16,59	28,53	47,24	68,86	84,85

10 Los resultados del estudio de aminación de DEG usando el catalizador de Ni-Cu-Cr del ejemplo comparativo 5 muestran los niveles relativamente altos de los subproductos de hidrogenólisis de EGME y EGME-Amina no deseados.

Ejemplo comparativo 6

15 Catalizador que contiene Ni-Cu-Cr. A temperatura ambiente con mezclado eficiente, se añadió una disolución que consistía en 2326 g (8 mol) de nitrato de níquel (II) *6 H₂O, 462 g (1,23 mol) de nitrato de cobre (II) *2,5 H₂O y 194 g (0,48 mol) de nitrato de cromo *9 H₂O en 5,0 litros de agua desionizada, a lo largo de aproximadamente 2 horas a una disolución de 1161 g (11,0 mol) de carbonato de sodio en 5,0 litros de agua desionizada. Se filtró el precipitado
 20 resultante, se lavó, se secó, se calcinó, se redujo y se estabilizó y se preparó comprimidos esencialmente tal como se describe en el ejemplo 1. Se facilitan en la tabla 1 los resultados del análisis elemental, área superficial BET, porosimetría de mercurio y resistencia a la trituración. También se facilitan los resultados de estudios de aminación de DEG.

Ejemplo comparativo 6 Ni-Cu-Cr							
% de Ni	% de Cu	% de ZrO ₂	% de SnO	% de Cr	SA (BET)	TPV (cc/g)	Aplastamiento Prom.(lb)
81,6	13,4	-	-	5,0	10,1	0,106	11,0
Aminación de DEG, % en peso del componente en el efluente del reactor							
Temp. de reacción en el punto caliente (°C)			170°	180°	190°	200°	210°
EGME + EGME-Am			0,04	0,07	0,19	0,31	0,74
EDA			0,00	0,01	0,03	0,07	0,11
Morfolina			0,52	1,49	5,63	14,15	39,75
BAEE			0,17	0,49	1,06	1,70	1,90
AEE			13,61	21,79	32,14	38,48	27,71
DEG			85,36	75,49	59,06	40,36	16,60
Componentes pesados			0,00	0,00	0,18	1,14	3,42
% de conversión de DEG			14,64	24,51	40,94	59,64	83,40

25 Los resultados del estudio de aminación de DEG usando el catalizador de Ni-Cu-Cr del ejemplo comparativo 6 muestran los niveles relativamente altos de los subproductos de hidrogenólisis de EGME y EGME-Amina no deseados. También se encontró que la actividad de este catalizador es baja.

Ejemplo 7 (no según la invención)

30 Catalizador que contiene Ni-Cu-Cr-Sn. Se formuló este catalizador para fuese similar al del ejemplo comparativo 6, excepto que se incorporó Sn en el catalizador usando reactivo de cloruro de estaño (IV).

Se preparó una disolución de sal metálica, que consistía en 2326 g (8 mol) de nitrato de níquel (II) *6 H₂O y 462 g

ES 2 375 352 T3

(1,23 mol) de una disolución de nitrato de cobre (II) al 50% comercial, 206 g (0,52 mol) de nitrato de cromo *9 H₂O, 92 g (0,26 mol) de cloruro de estaño (IV) *5 H₂O y 5 litros de agua desionizada. Se añadieron simultáneamente esta disolución y una disolución básica, que consistía en 1166 g (11,0 mol) de carbonato de sodio en 5 litros de agua desionizada, a un recipiente de precipitación bien agitado a temperatura ambiente. Se ajustaron las tasas de adición para mantener el pH entre 7 y 10, la adición tiene lugar a lo largo de aproximadamente 2 horas. Se filtró la suspensión resultante y se resuspendió la mezcla de precipitado de carbonato de metal con 6 litros de agua desionizada fresca y entonces se filtró de nuevo. Entonces se secó la mezcla de sal de carbonato sólido en un horno a vacío a 110-150°C durante la noche y entonces se calcinó (aumento de 1°C/min. hasta 460°C) para descomponer los carbonatos en los óxidos. Se suspendió el óxido resultante con 4 litros de agua desionizada, se filtró, se resuspendió con otros 4 litros de agua desionizada y filtró de nuevo. Se secó la mezcla de óxido lavada en un horno a vacío a 110-150°C durante la noche. Entonces se mezcló el polvo seco con grafito al 3% en peso y se formó mediante compresión en gránulos de ½ pulgadas de diámetro.

Entonces se cargaron los gránulos formados mediante compresión en un horno de tubo para reducción y estabilización usando un procedimiento similar al del explicado en el ejemplo comparativo 1. Entonces se descargaron los comprimidos de catalizador del reactor, se trituraron hasta polvo, y se formaron en comprimidos de 1/8 pulgadas de diámetro por 1/8 pulgadas de longitud usando una máquina de 16 fases Stokes. Se facilitan en la tabla 1 los resultados del análisis elemental, área superficial BET, porosimetría de mercurio y resistencia a la trituración. También se facilitan los resultados de los estudios de aminación de DEG.

Ejemplo 7 Ni-Cu-Cr-Sn							
<u>% de Ni</u>	<u>% de Cu</u>	<u>% de ZrO₂</u>	<u>% de SnO</u>	<u>% de Cr</u>	<u>SA (BET)</u>	<u>TPV (cc/g)</u>	<u>Aplastamiento Prom.(lb)</u>
77,2	12,6	-	5,1	5,0	28,3	0,130	5,3
Aminación de DEG, % en peso del componente en el efluente del reactor							
Temp. de reacción en el punto caliente (°C)			<u>170°</u>	<u>180°</u>	<u>190°</u>	<u>200°</u>	<u>210°</u>
EGME + EGME-Am			0,03	0,06	0,12	0,22	0,31
EDA			0,02	0,08	0,15	0,19	0,17
Morfolina			2,00	8,06	22,32	46,83	63,57
BAEE			0,62	2,02	4,03	4,69	3,33
AEE			21,78	33,30	34,00	19,96	6,68
DEG			74,42	51,80	27,42	8,31	1,35
Componentes pesados			0,27	1,94	5,22	7,53	8,40
% de conversión de DEG			25,58	48,20	72,58	91,69	98,65

Se encontró que el catalizador del ejemplo 7 proporciona subproductos de hidrogenólisis de EGME y EGME-Amina significativamente inferiores y significativamente superiores del co-producto de BAEE deseado sobre el catalizador de los ejemplos comparativos 5 y 6. De nuevo, el aumento de la selectividad es atribuible en presencia de Sn.

Los ejemplos 8 y 9 a continuación muestran los resultados de aminación de polipropilenglicoles JEFFOL® PPG-230 y JEFFOL® PPG-2000 respectivamente, usando el catalizador de Ni-Cu-Zr-Sn de esta invención preparado según el ejemplo 2. El reactor empleado para los ejemplos 8 y 9 es un reactor tubular de 100 cc, usando 100 g/h de DEG, 100 g/h de amoníaco, 0,5 mol/h de H₂ y se opera a 2000 psi. Se tomaron las muestras tras las condiciones estabilizadas durante 2 horas, entonces se separaron en agua y luces, y se trituraron para determinar el grado de la aminación lograda.

Ejemplo 8 Ni-Cu-Zr-Sn							
<u>% de Ni</u>	<u>% de Cu</u>	<u>% de ZrO₂</u>	<u>% de SnO</u>	<u>% de Cr</u>	<u>SA (BET)</u>	<u>TPV (cc/g)</u>	<u>Aplastamiento Prom.(lb)</u>
76,8	12,6	5,1	5,6	-	42,2	0,089	13,6
Aminación de JEFFOL® PPG-230							
Temp. de reacción en el punto caliente (°C)				<u>180°</u>	<u>190°</u>	<u>200°</u>	<u>210°</u>
Componentes que pueden acetilarse totales, meq/g				8,70	8,71	8,80	8,68
Amina total, meq/g				6,71	7,90	8,41	8,47
Amina primaria, meq/g				6,70	7,89	8,40	8,42
% de conversión				77,1	90,7	95,7	97,5
% de amina primaria				99,9	99,9	99,8	99,4

Ejemplo 9 Ni-Cu-Zr-Sn							
<u>% de Ni</u>	<u>% de Cu</u>	<u>% de ZrO₂</u>	<u>% de SnO</u>	<u>% de Cr</u>	<u>SA (BET)</u>	<u>TPV (cc/g)</u>	<u>Aplastamiento Prom.(lb)</u>
76,8	12,6	5,1	5,6	-	42,2	0,089	13,6
Aminación de JEFFOL® PPG-2000							
Temp. de reacción en el punto caliente (°C)				180°	190°	200°	210°
Componentes que pueden acetilarse totales, meq/g				1,009	1,015	1,001	1,009
Amina total, meq/g				0,738	0,891	0,955	0,975
Amina primaria, meq/g				0,734	0,889	0,953	0,973
% de conversión				73,1	87,8	95,4	96,6
% de amina primaria				99,5	99,7	99,8	99,8

5 Los polioles de los ejemplos 8 y 9 contienen grupos de alcohol secundario. En estos ejemplos, las selectividades de la amina primaria eran >99%, incluso en las altas conversiones de > 95%. Esto es distinto de los ejemplos de 1 a 7 de la aminación de DEG, que muestra la alta producción de las aminas secundarias, que incluye la morfolina y compuestos pesados.

10 Los resultados de los ejemplos 8 y 9 demuestran la alta actividad y selectividad de la amina primaria del catalizador que contiene Sn de esta invención en aminaciones de polipropilenglicol.

15 Aunque se han descrito las composiciones catalíticas de la presente invención como catalizadores no soportados, la presente invención también contempla la deposición de los componentes metálicos de las composiciones de catalizador en materiales de soporte conocidos por los expertos en la técnica, usando técnicas que son bien conocidas en la técnica, incluyendo sin limitación, formas conocidas de alúmina, sílice, carbón vegetal, carbono, grafito, arcillas, mordenitas y tamices moleculares, para proporcionar también catalizadores soportados.

20 Pueden usarse diversos aldehídos, cetonas y alcoholes como materia prima de partida para un procedimiento de aminación reductora según la invención, tal como se conoce bien en la técnica el uso de tales materiales de partida de aminación reductora. En el caso de alcoholes, los alcoholes útiles como materiales de partida en un procedimiento según la invención puede ser cualquier alcohol primario, secundario o terciario. Los alcoholes conocidos como JEFFOL®PPG-230, JEFFOL®D-230, JEFFOL®PPG-400, JEFFOL®D-2000 disponibles de Huntsman Petrochemical Corporation of Austin, Texas aminan bien usando los catalizadores de la invención.

25 Pueden usarse diversas aminas, incluyendo amoniaco por sí mismo, como una materia de prima de partida para un procedimiento de aminación reductora según la invención, tal como conocen bien los expertos en la técnica el uso de tales materiales de partida de aminación reductora. Particularmente útiles son las aminas orgánicas, término que incluye todas las aminas primarias y secundarias que van a ser útiles en el procedimiento de aminaciones reductoras por el experto en la técnica, e incluye sin limitación, alquilaminas, arilaminas, alquilarylaminas y polialquilenpoliaminas.

30 Debe considerarse el hecho de que aunque esta invención se ha descrito y dado a conocer en relación a determinadas realizaciones preferidas, modificaciones equivalentes obvias y alteraciones de las mismas resultarán evidentes para un experto en la técnica tras la lectura y entendimiento de esta memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas a la misma. Por consiguiente, la invención dada a conocer en este momento pretende cubrir todas tales modificaciones y alteraciones, y se limita sólo por el alcance de las reivindicaciones que siguen.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Catalizador útil en un procedimiento de aminación reductora para producir aminas a partir de alcoholes, aldehídos o cetonas, comprendiendo dicho catalizador los elementos
- 10 a) níquel, presente en cualquier cantidad entre el 40,0 y el 90,0% en peso basado en el peso del catalizador total;
- b) cobre, presente en cualquier cantidad entre el 4,0 y el 40,0% en peso basado en el peso del catalizador total;
- 15 c) estaño, presente en cualquier cantidad entre el 0,20 y el 20,0% en peso basado en el peso del catalizador total;
- d) zirconio, presente en cualquier cantidad entre el 1,0 y el 50,0% en peso basado en el peso del catalizador total; y
- 20 e) oxígeno, presente en cualquier cantidad entre el 3,0 y el 25,0% en peso basado en el peso del catalizador total.
- 25 2. Catalizador útil en la aminación reductora según la reivindicación 1, que comprende:
- a) níquel, presente en cualquier cantidad entre el 60,0 y el 80,0% en peso basado en el peso del catalizador total;
- 30 b) cobre, presente en cualquier cantidad entre el 6,0 y el 14,0% en peso basado en el peso del catalizador total;
- c) estaño, presente en cualquier cantidad entre el 1,0 y el 7,0% en peso basado en el peso del catalizador total;
- 35 d) zirconio, presente en cualquier cantidad entre el 3,0 y el 25,0% en peso basado en el peso del catalizador total; y
- e) oxígeno, presente en cualquier cantidad entre el 5,0 y el 10,0% en peso
- en el que todos los porcentajes se basan en el peso total del catalizador acabado.
- 40 3. Procedimiento para producir una amina mediante un procedimiento de aminación reductora que comprende las etapas de:
- 45 a) proporcionar un material de partida seleccionado del grupo que consiste en: aldehídos, cetonas o alcoholes;
- b) poner en contacto dicho material de partida con un compuesto de amino seleccionado del grupo que consiste en: amoníaco o aminas orgánicas a una presión que es superior a la presión atmosférica para formar una mezcla de aminación presurizada;
- 50 c) poner en contacto dicha mezcla de aminación con un catalizador según la reivindicación 1.
4. Procedimiento según la reivindicación 3 en el que dicha mezcla de aminación comprende además hidrógeno.