

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 470**

51 Int. Cl.:  
**C07C 211/11** (2006.01)  
**C07C 209/60** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09745709 .7**  
96 Fecha de presentación: **11.05.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2279164**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.02.2011**

54 Título: **Método para la producción de 1,3-PROPANO-DIAMINAS N,N-sustituidas**

30 Prioridad:  
**13.05.2008 EP 08156092**  
**05.11.2008 EP 08168393**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**28.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**28.05.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:  
**ERNST, Martin;**  
**MELDER, Johann-Peter y**  
**WIGBERS, Christof Wilhelm**

74 Agente/Representante:  
**Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 381 470 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método para la producción de 1,3-propano-diaminas N,N-sustituidas

La presente invención se refiere a un método para la producción de 1,3-propano-diaminas N,N-sustituidas.

5 1,3-propanodiaminas N,N-sustituidas se obtienen usualmente mediante reacción de aminas secundarias con acrilonitrilo e hidrogenación subsiguiente del grupo nitrilo hasta la amina. De esta manera, por ejemplo, se prepara la N,N-dimetil-1,3-propanodiamina (DMAPA) a base de dimetilamina y acrilonitrilo, la cual tiene importancia industrial. La sustancia de partido, acrilonitrilo, usualmente se obtiene mediante el proceso SOHIO, una síntesis controlada de manera catalítica de propeno con amoníaco y oxígeno elemental. En tal caso, con la disociación de agua se genera acrilonitrilo, con acetonitrilo y ácido cianhídrico como productos secundarios.

10 El acceso a productos químicos fundamentales, como propeno, a partir de materiales primas renovables, por lo regular no es económico ya que las estructuras moleculares complejas formadas por la naturaleza con gasto energético considerable solo pueden transformarse en sustancias de bajo peso molecular con gasto energético.

15 Una materia prima química de bajo peso molecular, que puede obtenerse comercialmente a partir de materias primas renovables, es acroleína que puede prepararse por deshidratación de glicerina. La glicerina a su vez se produce usualmente como subproducto en la transformación de grasas y aceites en ácidos grasos (saponificación de grasas) o en ésteres metílicos de ácido graso (biodiesel).

20 La reacción de aminas alifáticas secundarias con acroleína se describió por primera vez por Mannich et al. (C. Mannich, K. Handke y K. Roth, Chem. Ber., 69, 2112 (1936)). Mediante reacción de dimetilamina con acroleína en presencia de un agente deshidratante o en un solvente inmiscible con agua se obtuvo en un rango estrecho de presión y temperatura N,N,N',N'-tetrametil-1,3-propendiamina, la cual reaccionó en una etapa adicional de reacción catalítica con hidrógeno en óxido de platino y ciclohexano como solvente para producir la correspondiente N,N,N',N'-tetrametil-1,3-propandiamina. De acuerdo con la divulgación debe retirarse de la mezcla de reacción el agua que va formándose durante la misma puesto que los productos que van formándose son fácilmente hidrolizables. Las N,N,N',N'-tetrametil-1,3-propandiaminas obtenidas mediante la reacción descrita por Mannich et al. Se emplean  
25 parcialmente como catalizadores en la producción de poliuretanos.

30 Un método para la reacción de aminas alifáticas o cicloalifáticas, primarias, con acroleína para producir 1,3-propenodiaminas N,N'-sustituidas también se divulga en US 2,565,488 o en la DE-B-866647 equivalente. Las cantidades de agua que se forman durante la reacción pueden dejarse en la mezcla de reacción según la divulgación. Sin embargo, si la reacción se realiza en presencia de agentes deshidratantes (agentes de secamiento), se logran entonces rendimientos más altos de 1,3-propenodiamina N,N'-sustituida. Se describe que las 1,3-propendiaminas N,N'-sustituidas pueden saturarse con hidrógeno de modo que se obtienen, por ejemplo, 1,3-propandiaminas N,N'-sustituidas. Además se describe que las 1,3-propendiaminas N,N'-sustituidas que contienen otros sustituyentes pueden transaminarse antes de la hidrogenación, en un paso adicional de reacción.

35 DE-A1-4232424 se refiere a un método para la preparación de aminas insaturadas N,N'-sustituidas o N,N,N',N'-sustituidas mediante reacción de 2-alquenos con aminas primarias o secundarias a temperaturas de (-20) a 70°C y presiones de 0,10 a 100 bar, realizando la reacción con separación del agua de reacción. Además, la divulgación describe la transaminación de las aminas insaturadas, obtenidas de esta manera, mediante su reacción con otras aminas primarias o secundarias a temperaturas desde 20 hasta 150°C. Las aminas insaturadas obtenidas en la DE-A1-4232424 pueden hidrogenarse de acuerdo con la divulgación con hidrógeno a una presión de 1 a 350 bar y  
40 temperaturas de 0 a 150°C, en cuyo caso como catalizador de hidrogenación se emplea paladio soportado en carbón activado, por ejemplo.

45 Finch et al. (H. D. Finch, E. A. Peterson y S. A. Ballard, J. Am. Chem. Soc., 74, 2016 (1952)) describen la reacción de acroleína o metacroleína con aminas primarias o secundarias. Las 1,3-propenodiaminas N,N'-sustituidas o las 1,3-propenodiaminas N,N,N',N'-sustituidas se hidrogenan de acuerdo con la divulgación, en una etapa subsiguiente, para producir 1,3-propanodiaminas N,N'-sustituidas o N,N,N',N'-sustituidas o se calientan conjuntamente con otras aminas de manera que tienen lugar un intercambio de aminas. Se describe que el intercambio de aminas y la hidrogenación también pueden realizarse en presencia de un catalizador de níquel Raney®. De esta manera se obtuvo N-isopropil-1,3-propandiamina en dos etapas, en cuyo caso en la primera etapa primero reaccionaron acroleína e isopropilamina y en una segunda etapa la mezcla de reacción obtenida se hidrogenó después de retirar  
50 el exceso de amina y solvente con amoníaco en presencia de níquel Raney®. Los rendimientos de N-isopropil-1,3-propandiamina, respecto de la acroleína empleada en la reacción son de menos de 68%.

El objetivo de la presente invención consistió en proporcionar un método para la producción de 1,3-propandiaminas N,N-sustituidas a partir de acroleína, en cuyo caso frente al estado de la técnica debía alcanzarse selectividad superior respecto de la acroleína empleada. Principalmente era un objetivo reducir la formación de productos

secundarios como 3-metilpiperidina y 1,3-propandiaminas N,N,N',N'-sustituidas que pueden generarse al hidrogenar las 1,3-propendiaminas N,N,N',N'-sustituidas, que se forman como intermediarios. Además, un objetivo era proporcionar un método en el que las 1,3-propendiaminas N,N,N',N'-sustituidas obtenidas como productos intermedios no tienen que aislarse o purificarse antes de la otra reacción para producir 1,3-propandiamina N,N-sustituidas. De esta manera debía realizarse un método fácil de manejar que pudiera implementarse de una manera técnicamente simple. Principalmente era un objetivo de la presente invención proporcionar una nueva ruta de preparación para DMAPA en la que se usan materiales de partida que pueden obtenerse a base de materias primas renovables.

5

10

De acuerdo con la invención el objetivo se logró por un método para la preparación de 1,3- propanodiaminas N,N-sustituidas mediante

a) reacción de amina secundaria con acroleína a una temperatura de (-50) a 100°C y una presión de 0,0 1 a 300 bar, y

15

b) Conversión de la mezcla de reacción obtenida en la etapa a) con hidrógeno y amoníaco en presencia de un catalizador de hidrogenación a una temperatura de 40 a 400°C y una presión de 1 a 400 bar, caracterizada porque en la etapa a) la proporción molar de la amina secundaria a la acroleína es de 2:1 o más y el catalizador de hidrogenación empleado en la etapa b) contiene cobalto.

En la primera etapa a) del proceso de la invención, la acroleína reacciona con amina secundaria.

La acroleína empleada en la reacción usualmente se obtiene por oxidación de propeno o por deshidratación de glicerina.

20

Usualmente se prepara acroleína por oxidación de propeno. Una visión general de la preparación de acroleína por oxidación de propeno se encuentra, por ejemplo, en Ullmann (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Acrolein and Methacrolein, capítulo 3.1 "Acrolein by Propene Oxidation", editorial Wiley-VCH, Electronic Edition, 2007).

25

En una forma preferida de realización se emplea la acroleína que se obtuvo por deshidratación de glicerina. La preparación de acroleína por deshidratación de glicerina se divulga, por ejemplo, en WO-A2-2006087083, EP-B1-598228, WO-A1-2007-090990, US 5,079,266, US 2,558,520 o por parte de Chai et al. (S. H. Chai, H. P. Wang, Y. Lang, B. Q. Xu, Journal of Catalysis, 250 (2), 342-349 (2007)). Glicerina se obtiene usualmente como producto secundario en el caso de la transformación de grasas y aceites en ácidos grasos (saponificación de grasas) o ésteres metílicos de ácido graso (biodiesel). La preparación de glicerina a partir de grasas y aceites se describe, por ejemplo, en Ullmann (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Glycerol, capítulo 4.1 "Glycerol from Fat and Oils", editorial Wiley-VCH, Electronic Edition, 2007).

30

La glicerina también puede prepararse a partir de la materia prima petroquímica propeno. Una sinopsis sobre la síntesis de glicerina a partir de propeno también se efectúa en Ullmann (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Glycerol", capítulo 4.1 "Synthesis from Propene", Editorial Wiley-VCH, Electronic Edition, 2007).

35

Para el método de la invención por lo regular no es relevante por cual vía de producción se obtuvo la glicerina. La glicerina de base vegetal, animal o petroquímica es igualmente adecuada como materia prima para el método de la invención.

40

En una forma de realización muy particularmente preferida se emplea glicerina a base de materias primas renovables como materia prima en la preparación de acroleína, por ejemplo glicerina que se produce como subproducto de la saponificación o la producción de biodiesel. Esta forma de realización particular tiene la ventaja de que las aminas con importancia industrial, como DMAPA, pueden producirse a partir de recursos renovables. El empleo de recursos renovables en la producción de tales productos puede contribuir a la protección de los recursos petroquímicos empleados usualmente.

45

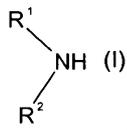
En el método de la invención se emplea acroleína con un contenido de acroleína de al menos 95%, preferiblemente de al menos 98% y particularmente preferible de al menos 99%.

Como otra materia prima, en el método de la invención se emplea amina secundaria.

Como amina secundaria pueden emplearse aminas secundarias alifáticas, cicloalifáticas o cíclicas.

Como amina secundaria clínica puede emplearse, por ejemplo, pirrolidina, imidazol, piperidina, morfolina o piperazina.

Preferiblemente se emplean aminas secundarias de la fórmula (I)



En cuyo caso los residuos R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tienen el siguiente significado:

5 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son simultáneamente o independientemente entre sí un residuo de hidrocarburo de cadena recta o ramificado o cíclico con 1 o 3 a 20 átomos de C, en cuyo caso el residuo de hidrocarburo puede ser mono- o polisaturado.

Por ejemplo, R<sup>1</sup> y/o R<sup>2</sup> pueden tener el siguiente significado:

10 Alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>: por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, 1-metiletilo, n-butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo o 1-etil-3-metilpropilo;

15 Alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>: por ejemplo, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tal como se menciona previamente, así como heptilo, 2-metilhexilo, 3-metilhexilo, 2,2-dimetilpentilo, 2,3-dimetilpentilo, 2,4-dimetilpentilo, 3,3-dimetilpentilo, 2,2-dimetil-3-metilbutilo, octilo, 2-metilheptilo, 3-metilheptilo, 4-metilheptilo, 2,2-dimetilhexilo, 2,3-dimetilhexilo, 2,4-dimetilhexilo, 3,3-dimetilhexilo, 2,2-dimetil-3-metilpentilo, 2-metil-3,3-dimetilpentilo, 2,3,4-trimetilpentilo y 2,2,3,3-tetrametilbutilo, 1-nonilo, 1-decilo, 1-undecilo o 1-dodecilo;

Alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>: por ejemplo, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, tal como se mencionó previamente, así como 1-tridecilo, 1-tetradecilo, 1-pentadecilo, 1-hexadecilo, 1-heptadecilo, 1-octadecilo, nonadecilo o eicosilo;

20 Cicloalquilo de C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub>: por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo o ciclooctilo;

Cicloalquilo de C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>: cicloalquilo de C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub> como mencionó previamente, así como ciclododecilo;

Alquenilo de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>: por ejemplo, etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo o hexenilo;

Alquenilo de C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>: por ejemplo alquenilo de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> tal como se mencionó previamente, así como heptenilo, octenilo, nonenilo o decenilo;

25 Cicloalquenilo de C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>: por ejemplo, ciclopropenilo, ciclobutenilo, ciclopentenilo, o ciclohexenilo;

Ariilo: un carbocilo aromático mono- a tricíclico con 6 a 14 miembros de anillo, como por ejemplo fenilo, naftilo o antraceno;

Heteroarilo: por ejemplo, tienilo, furilo, pirazolilo, imidazolilo, tiazolilo y oxazolilo; o aralquilo de C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> como, por ejemplo, fenilmetilo, 1-feniletilo, 2-feniletilo, 1-fenilpropilo, 2-fenilpropilo o 3-fenilpropilo.

30 Los residuos R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden estar opcionalmente sustituidos, en cuyo caso los sustituyentes pueden variar en un rango amplio.

Preferiblemente R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son, simultáneamente o independientemente entre sí, un residuo de hidrocarburo de cadena recta o ramificado con 1 o 3 a 20 átomos de C, en cuyo caso el residuo de carbono es saturado.

35 Si se emplean aminas secundarias de la fórmula (I) cuyos sustituyentes R<sup>1</sup> y/o R<sup>2</sup> contienen enlaces insaturados, entonces también puede ocurrir una hidrogenación de estos sustituyentes.

Preferentemente, en el método se emplean dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, di-isopropilamina, isopropiletilamina, di-n-butilamina, di-s-butilamina o di-ciclohexilamina como amina secundaria.

Particularmente preferible, en la reacción se emplean dimetilamina o dietilamina, principalmente preferible dimetilamina.

La proporción molar entre acroleína y amina secundaria es, según la invención, 2:1 o más. Por lo regular la proporción molar entre la amina secundaria y la acroleína está en el rango de 2:1 a 50:1, preferible de 2:1 a 10:1, particularmente preferible de 2:1 a 5:1.

La reacción de acroleína con amina secundaria puede efectuarse sin catalizador o en presencia de un catalizador.

5 Como catalizadores se consideran, por ejemplo, ácidos sólidos de Brönstedt o de Lewis, tal como se describen, por ejemplo, en la EP-A1-449089 (página 2, columna 2, renglones 11-20) y en el artículo de Tanabe et al. (K. Tanabe, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 51, 1989, página 1 y siguientes). A manera de ejemplo, aquí pueden mencionarse catalizadores ácidos de óxido metálico, como óxido de aluminio, dióxido de titanio, dióxido de circonio y dióxido de silicio. Además, se toman en consideración intercambiadores de iones inorgánico u orgánicos cargados con iones amonio, como zeolitas o copolímeros sulfonados de estireno y divinilbenceno (por ejemplo, de las marcas Lewatit® de la empresa Lanxess, Amberlite® de la empresa Rohm & Haas) o intercambiadores iónicos a base de siloxano (por ejemplo, de la marca Deloxan® de la empresa Degussa).

15 La reacción de acroleína con amina secundaria puede efectuarse en presencia de un solvente, por ejemplo en éter, como éter de metil-ter-butilo, éter de etil-ter-butilo o tetrahidrofurano (THF); alcoholes, como metanol, etanol o isopropanol; hidrocarburos como hexano, heptano o cortes refinados; aromáticos, como tolueno; amidas, como dimetilformamida o dimetilacetamida o lactamas, como N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, N-metilcaprolactama o N-etilcaprolactama. Como solventes también se consideran mezclas adecuadas de los solventes previamente listados. Un solvente preferido es THF. El solvente puede emplearse en una fracción de 5 a 95 % en peso, preferiblemente 20 a 70 %, particularmente preferible 30 a 60 %, cada caso respecto del peso total de la mezcla de reacción, en cuyo caso el peso total de la mezcla de reacción es la suma de las masas de las materias primas y solventes empleados en el método.

Se prefiere realizar la reacción de acroleína con amina secundaria sin adicionar solvente.

25 La acroleína se hace reaccionar con amina secundaria a una temperatura de (-50) a 100°C, preferible (-20) a 70°C, particularmente preferible de (-10) a 40°C, y presiones de 0,01 a 300 bar, preferible de 0,1 a 200, particularmente preferible de 1 a 200 bar, muy particularmente preferible a presión normal (presión atmosférica). En el caso de aminas secundarias gaseosas, como dimetilamina, la reacción se realiza preferiblemente a presiones de 5 a 400 bar, particularmente preferible de 10 a 300 bar, principalmente 15 a 200 bar.

La reacción de acroleína con amina secundaria puede realizarse o bien discontinua o bien continuamente.

30 La reacción discontinua de acroleína con amina secundaria puede efectuarse por ejemplo en un autoclave con dispositivo de mezcla, una columna de burbujas o en un reactor de circulación, como por ejemplo un reactor de bucle a chorro.

35 En el caso de la reacción discontinua de acroleína con amina secundaria en el reactor se cargan usualmente amina secundaria o una suspensión de amina secundaria y catalizador. Y opcionalmente solvente. Con el fin de garantizar una alta conversión y una selectividad, la suspensión de la amina secundaria y el catalizador usualmente se mezclan bien, por ejemplo mediante un mezclador de turbina en un autoclave.

40 El material catalizador suspendido puede introducirse y separarse de nuevo con ayuda de técnicas habituales (sedimentación, centrifugación, filtración de torta, filtración en flujo cruzado). El catalizador puede usarse una vez o varias veces. Si la reacción de acroleína con amina secundaria se efectúa en presencia de un catalizador, la concentración de catalizador es, de una manera ventajosa, de 0,1 a 50 % en peso, preferible de 0,5 a 40 % en peso, particularmente preferible de 1 a 30 % en peso, principalmente 5 a 20 % en peso, cada caso respecto del peso total de la suspensión que se compone de amina secundaria y catalizador.

El tamaño de partícula promedio del catalizador se encuentra ventajosamente en el rango de 0,001 a 1 mm, preferible en el rango de 0,005 a 0,5 mm, principalmente 0,01 a 0,25 mm.

45 La reacción de acroleína con amina secundaria se realiza preferiblemente de manera continua, usualmente en contenedores presurizados o en cascadas de contenedores presurizados.

La acroleína y la amina secundaria se conducen preferiblemente a través de un reactor tubular en el que el catalizador está dispuesto en forma de un lecho sólido.

50 Por lo regular, la acroleína y la amina secundaria se mezclan bien entre sí antes de introducirse al contenedor presurizado o en el contenedor presurizado. El mezclado puede efectuarse, por ejemplo, antes de introducir usando mezcladores estáticos. Al contenedor presurizado pueden introducirse insertos o elementos de mezcla que mejoran

el mezclado de acroleína y amina secundaria. Un mezclado también puede efectuarse opcionalmente mediante agitadores insertados o bombeando en circuito la mezcla de reacción

5 Preferentemente, en el caso de la reacción continua de la acroleína con la amina secundaria se establece una carga de catalizador de 0,01 a 10, preferentemente de 0,05 a 7, particularmente preferible de 0,1 a 5 kg de acroleína por kg de catalizador y por hora.

La mezcla de reacción obtenida en la etapa a) contiene 1,3-propendiamina N,N,N',N'-sustituida.

La mezcla de reacción obtenida en la etapa a) puede procesarse antes de usarse en la etapa b) con el fin de concentrar la 1,3-propendiamina N,N,N',N'-sustituida, por ejemplo mediante destilación o rectificación.

10 La mezcla de reacción obtenida en la etapa a) se emplea, sin embargo, antes de emplearse en la etapa b) sin purificación o procesamiento adicionales.

En la etapa b) se hace reaccionar la mezcla de reacción obtenida en la etapa a) con hidrógeno y amoníaco en presencia de un catalizador de hidrogenación.

15 En el proceso de la invención se emplea hidrógeno. El hidrógeno se emplea en general industrialmente puro. El hidrógeno también puede emplearse en forma de un gas que contiene hidrógeno, es decir en mezclas con otros gases inertes, como nitrógeno, helio, neón, argón o dióxido de carbono. Como gases que contienen hidrógeno pueden usarse, por ejemplo, gases de escape de reformador, gases de refinería, etc., siempre y cuando estos gases no contengan venenos por contacto para los catalizadores de hidrogenación empleados, como por ejemplo CO. Sin embargo se prefiere emplear en el método hidrógeno puro o hidrógeno esencialmente puro, por ejemplo hidrógeno con un contenido de más de 99 % en peso de hidrógeno, preferiblemente más de 99,9 % en peso de hidrógeno, particularmente preferible más de 99,99 % en peso de hidrógeno, principalmente más de 99,999 % en peso de hidrógeno.

20 En el método de la invención se emplean además amoníaco. Como amoníaco puede emplearse el amoníaco que se encuentra disponible convencionalmente en el comercio, por ejemplo amoníaco con un contenido de más de 98 % en peso de amoníaco, preferiblemente más de 99 % en peso de amoníaco, preferiblemente más de 99,5 % en peso, principalmente más de 99,9 % en peso de amoníaco.

25 La proporción molar del amoníaco empleado en la etapa b) a la acroleína empleada en la etapa a) es preferentemente de 1:1 a 1000:1, preferentemente de 2:1 a 100:1, particularmente preferible de 4:1 a 50:1

En una modalidad particular la etapa b) se realiza en presencia de agua.

30 La cantidad de agua se selecciona preferiblemente de tal modo que la proporción molar de agua a acroleína que fue empleada en la etapa a) se encuentra en el rango de 0,01:1 a 100:1, preferentemente en el rango de 0,1:1 a 50:1, particularmente preferiblemente en el rango de 0,5:1 a 10:1 y muy particularmente preferible en el rango de 1:1 a 5:1.

35 El agua y la mezcla de reacción obtenida en la etapa a) pueden agregarse conjuntamente a la etapa b), por ejemplo como corriente reactante premezclada, o por separado. En el caso de una adición por separado, el agua y la mezcla de reacción obtenida en la etapa a) pueden adicionarse ya sea simultáneamente, en diferentes momentos o sucesivamente a la etapa b). También es posible que la adición de agua se realice ya antes de la realización de la etapa a) y ya esté presente en la etapa a), puesto que la presencia de agua no afecta de manera esencial la etapa a). No obstante, preferentemente se adiciona el agua solo antes del inicio de la etapa b).

El método de la invención se realiza en presencia de un catalizador de hidrogenación que contiene cobalto.

40 El catalizador de hidrogenación puede emplearse en forma metálica en el método.

El cobalto (Co) puede emplearse como catalizador de hidrogenación en forma metálica, por ejemplo como red metálica o rejilla metálica.

En una forma preferida de realización el Co se emplea como catalizador de hidrogenación como catalizador de esponja o de esqueleto según Raney en el método de la invención.

45 La preparación de catalizadores de hidrogenación de cobalto según Raney se efectúa usualmente mediante tratamiento de una aleación de aluminio cobalto con sosa cáustica concentrada, en cuyo caso el aluminio se agota y surge una esponja metálica de cobalto. La preparación de catalizadores de hidrógeno según Raney se describe, por

ejemplo, en el Handbook of Heterogeneous Catalysis (M. S. Wainright in G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, Germany 1997, página 64 y siguientes). Tales catalizadores pueden obtenerse, por ejemplo, como catalizadores Raney® de la empresa Grace o como catalizadores Sponge Metal® de la Johnson Matthey.

- 5 La fracción molar de átomos de Co respecto de la suma de todos los átomos de metal en el catalizador de hidrogenación empleado, que se empleó en forma metálica en el método, es preferiblemente de 50 % molar y más, particularmente preferible de 75 % molar, muy particularmente preferible de 90 % molar y más, principalmente preferible 99 % molar y más. La composición del catalizador de hidrogenación que se emplea en forma metálica puede medirse mediante espectrometría de absorción atómica (AAS), espectrometría de emisión atómica (AES), análisis de fluorescencia de rayos X (RFA) o ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry).

Los catalizadores de hidrogenación empleables en el método de la invención también pueden prepararse mediante reducción de los llamados precursores de catalizador.

El precursor de catalizador contiene una masa activa que contiene uno o más componentes catalíticamente activos y opcionalmente un material de soporte.

- 15 Los componentes catalíticamente activos son compuestos que contienen oxígeno de los metales de los grupos 8 y/o 9 y/o 10 y/o 11 del sistema periódico de los elementos (sistema periódico en la versión de IUPAC de 22.06.2007), por ejemplo sus óxidos o hidróxidos de metal (opcionalmente ejemplos) como CoO, NiO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO, RuO(OH)<sub>x</sub> y/o sus óxidos mixtos.

- 20 De acuerdo con la invención, el precursor de catalizador del catalizador de hidrogenación contiene compuestos oxigenados de cobalto en calidad de componente catalíticamente activo, por ejemplo como CoO y/o como óxido mixto del cobalto, como LiCoO<sub>2</sub>. El precursor de catalizador del catalizador de hidrogenación contiene preferentemente CoO como componente catalíticamente activo. Además de compuestos oxigenados del cobalto, el precursor de catalizador del catalizador de hidrogenación puede contener otros componentes catalíticamente activos.

- 25 Las composiciones indicadas a continuación se refieren a la composición del precursor de catalizador después de su último tratamiento térmico, el cual representa en general una calcinación y/o un acondicionamiento térmico y antes de su reducción con hidrógeno.

- 30 La masa de las composiciones activas es la suma de la masas del material de soporte y de la masa de los componentes catalíticamente activos, es decir que se considera que el material de soporte pertenece a la masa activa.

La fracción molar de átomos de Co referida a la suma de todos los átomos de metal que están presentes en los componentes catalíticamente activos empleados, es preferiblemente de 10 % molar o más, particularmente preferible de 30 % molar o más, muy particularmente preferible de 50 % molar y más, principalmente de 90 % molar y más.

- 35 La composición atómica de los componentes catalíticamente activos puede medirse mediante espectrometría de absorción atómica (AAS), espectrometría de emisión atómica (AES), análisis de fluorescencia de rayos x (RFA) o ICPOES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry).

- 40 La fracción de la masa activa respecto de la masa total del precursor del catalizador es usualmente de 70 % en peso o más, preferible de 80 a 100 % en peso, particularmente preferible de 90 a 99 % en peso, principalmente de 92 a 98 % en peso.

El precursor de catalizador puede contener, además de la masa activa, otros componentes como agentes de moldeamiento como, por ejemplo, grafito, ácido esteárico, ácido fosfórico u otros agentes de procesamiento.

- 45 El precursor de catalizador puede contener además como compuestos adicionales, aparte de la masa activa, uno o más elementos de refuerzo (grado de oxidación 0) o sus compuestos inorgánicos u orgánicos seleccionados de los grupos 1 a 14 del sistema periódico. Ejemplos de tales elementos o de sus compuestos son: metales de transición como Mn u óxidos de manganeso, Re u óxidos de renio, Cr u óxidos de cromo, Mo u óxidos de molibdeno, W u óxidos de wolframio, Ta u óxidos de tantalio, Nb u óxidos de niobio u oxalato de niobio, V u óxidos de vanadio o pirofosfato de vanadilo, cinc u óxidos de cinc, lantánidos como Ce o CeO<sub>2</sub> o Pr o Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> óxidos de metal alcalino como K<sub>2</sub>O, carbonatos de metal alcalino como Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, óxidos de metal alcalino-térreo como SrO, carbonatos de metal alcalino-térreo como MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, anhídridos de ácido fosfórico y óxido de boro (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

En una forma preferida de realización la masa activa del precursor de catalizador no contiene material de soporte.

Tales precursores de catalizador son catalizadores divulgados, por ejemplo, en la solicitud de patente con el número de solicitud PCT/EP2007/052013, los cuales antes de la reducción con hidrógeno, contienen a) cobalto y b) uno o varios elementos del grupo de metales, del grupo de los metales alcalino-térreos, del grupo de las tierras raras o cinc o mezclas de los mismos, en cuyo caso los elementos a) y b) se encuentran presentes al menos parcialmente en forma de sus óxidos mixtos, por ejemplo  $\text{LiCoO}_2$  o

Catalizadores divulgados en EP-A-0636409 cuya masa catalíticamente activa antes de la reducción con hidrógeno contiene 55 a 98 % en peso de Co, calculado como  $\text{CoO}$ , de 0,2 a 15 % en peso de fósforo, calculado como  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , de 0,2 a 15 % en peso de manganeso calculado como  $\text{MnO}_2$ , y de 0,2 a 15 % en peso de metal alcalino calculado como  $\text{M}_2\text{O}$  (M = metal alcalino), o

Catalizadores divulgados en EP-A-0742045 cuya masa catalíticamente activa antes de la reducción con hidrógeno contiene 55 a 98 % en peso de Co, calculado como  $\text{CoO}$ , 0,2 a 15 % en peso de fósforo, calculado como  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 0,2 a 15 % en peso de manganeso, calculado como  $\text{MnO}_2$ , y 0,05 a 5 % en peso de metal alcalino, calculado como  $\text{M}_2\text{O}$  (M = metal alcalino).

Precursores de catalizador que contienen óxidos mixtos de cobalto, como  $\text{LiCoO}_2$ , y que no contienen material soporte, pueden prepararse en general mediante tratamiento térmico de los compuestos correspondientes del cobalto y de uno o varios compuestos del grupo de metales alcalinos, de compuestos del grupo de metales alcalino-térreos, de compuestos del grupo de las tierras raras o de compuestos de cinc, por ejemplo de los nitratos, carbonatos, hidróxidos, óxidos, acetatos, oxalatos o citratos. Tratamiento térmico puede entenderse, por ejemplo, como la fusión conjunta o la calcinación de los compuestos arriba mencionados. En tal caso, el tratamiento térmico de los compuestos arriba mencionados, como los nitratos, carbonatos, hidróxidos, óxidos puede efectuarse al aire. En una forma preferida de realización el tratamiento térmico, principalmente de los carbonatos, se efectúa bajo una atmósfera de gas inerte. Como gas inerte son adecuados, por ejemplo, nitrógeno, dióxido de carbono, helio, neón, argón, xenón, criptón o mezclas de los gases inertes mencionados. Preferiblemente es adecuado el nitrógeno.

Se describen métodos para la producción de  $\text{LiCoO}_2$ , por ejemplo, en Antolini [E. Antolini, Solid State Ionics, 159-171 (2004)] y Fenton et al. [W. M. Fenton, P. A. Huppert, Sheet Metal Industries, 25 (1948), 2255-2259].

Como precursor de catalizador que preferiblemente no contiene material de soporte también puede usarse  $\text{LiCoO}_2$  que se obtiene por reprocesamiento de baterías. Un método para reciclar o para recuperar cobaltita de litio a partir de baterías usadas puede derivarse, por ejemplo, de CN-A-1594109. Mediante apertura mecánica de las baterías y extracción de los componentes de aluminio con  $\text{NaOH}$  concentrado puede obtenerse una torta rica en  $\text{LiCoO}_2$ .

En otra forma preferida de realización la masa activa contiene, adicionalmente a los componentes catalíticamente activos, material de soporte.

Como material de soporte se usa preferiblemente carbono, como grafito, negro de humo y/o carbón activado, óxido de aluminio ( $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ,  $\alpha$ ,  $\kappa$ ,  $\chi$  o mezclas de los mismos), óxido de silicio, dióxido de circonio, zeolitas, aluminosilicatos, etc., así como mezclas de estos materiales de soporte.

La participación del material de soporte en la masa activa puede variar en un rango amplio según el método de preparación seleccionado.

En los precursores de catalizador que pueden producirse mediante impregnación, la participación del material de soporte en la masa activa por lo regular es más de 50 % en peso, preferiblemente más de 75 % en peso y particularmente preferible más de 85 % en peso.

En los precursores de catalizador que se producen mediante reacciones de precipitación como co-precipitación o aplicación por precipitación, la participación del material de soporte en la masa activa por lo regular está en el rango de 10 a 90 % en peso, preferible en el rango de 15 a 80 % en el peso y particularmente preferible en el rango de 20 a 70 % en peso.

Precursores de catalizador preferidos que se producen por reacciones de precipitación son, por ejemplo,

Los catalizadores divulgados en EP-A-963 975 cuya masa catalíticamente activa antes de la reducción con hidrógeno contiene 22 a 40 % en peso de  $\text{ZrO}_2$ , 1 a 30 % en peso de compuestos oxigenados del cobre, calculados como  $\text{CuO}$ , 15 a 50 % en peso de compuestos oxigenados del níquel, calculado como  $\text{NiO}$ , en cuyo caso la proporción molar Ni : Cu es mayor que 1, 15 a 50 % en peso de compuestos oxigenados del cobalto, calculado como  $\text{CoO}$ , 0 a 10 % en peso de compuestos oxigenados del aluminio y/o de manganeso, calculado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{MnO}_2$ , y no contiene compuestos oxigenados del molibdeno, por ejemplo el catalizador A divulgado en el loc. cit.,

página 17, el cual tiene la composición de 33 % en peso de Zr, calculado como  $ZrO_2$ , 28 % en peso de Ni, calculado como NiO, 11 % en peso de Cu, calculado como CuO y 28 % en peso de Co, calculado como CoO;

5 Catalizadores divulgados en EP-A2-1106600, cuya masa catalíticamente activa antes de la reducción con hidrógeno contiene 22 a 45 % en peso compuestos oxigenados de circonio, calculado como  $ZrO_2$ , 1 a 30 % en peso de compuestos oxigenados del cobre, calculado como CuO, 5 a 50 % en peso de compuestos oxigenados de níquel, calculado como NiO, en cuyo caso la proporción molar entre níquel y cobre es mayor a 1, 5 a 50 % en peso de composiciones oxigenadas del cobalto, calculado como CoO, 0 a 5 % en peso de compuestos oxigenados del molibdeno, calculado como  $MoO_3$ , y 0 a 10 % en peso de compuestos oxigenados del aluminio y/o manganeso, calculado como  $Al_2O_3$  o  $MnO_2$ ;

10 Catalizadores divulgados en WO-A-03/076386, cuya masa catalíticamente activa antes de la reducción con hidrógeno contiene 22 a 40 % en peso de compuestos oxigenados del circonio, calculado como  $ZrO_2$ , 1 a 30 % en peso de compuestos oxigenados del cobre, calculado como CuO, 15 a 50 % en peso de compuestos oxigenados del níquel, calculado como NiO, en cuyo caso la proporción molar del níquel al cobre es mayor que 1, 15 a 50 % en peso de compuestos oxigenados del cobalto, calculado como CoO, y menos de 1 % en peso de metal alcalino, calculado como óxido de metal alcalino;

Catalizadores divulgados en EP-A-1852182 que contienen cobalto en un soporte de ZnO y presentan la siguiente distribución de tamaños de partícula: < 10 % de las partículas tienen un tamaño de partícula por debajo de un  $\mu m$ , 70 - 99 % de las partículas tienen un tamaño de partícula entre 1 y 5  $\mu m$  y < 20 % de las partículas tienen un tamaño de partícula de más de 5  $\mu m$ .

20 Los precursores de catalizador que no contienen material de soporte, como también los precursores de catalizador que contienen material de soporte, pueden prepararse según métodos conocidos, por ejemplo mediante precipitación, aplicación por precipitación o impregnación.

En una forma preferida de realización, en el método de la invención se emplean los precursores de catalizador que se preparan mediante impregnación de los materiales de soporte (precursores de catalizador impregnados).

25 Los materiales de soporte que se usan en el caso de la impregnación pueden emplearse, por ejemplo, en forma de polvos o de cuerpos moldeados como extrudidos, tabletas, esferas o anillos. Material de soporte adecuado para reactores de lecho fluidizado se obtiene preferentemente mediante secamiento por aspersión.

30 Como materiales de soporte se consideran, por ejemplo, carbono, como grafito, negro de humo y/o carbón activado, óxido de aluminio (gamma, delta, theta, alpha, kappa, chi o mezclas de los mismos), dióxido de silicio, dióxido de circonio, zeolitas, aluminosilicatos o sus mezclas.

35 La impregnación de los materiales de soporte arriba mencionados puede efectuarse de acuerdo con los métodos usuales (A. B. Stiles, Catalyst Manufacture - Laboratory and Commercial Preparations, Marcel Dekker, New York, 1983), por ejemplo aplicando una solución de sal metálica en una o varias etapas de impregnación. Como sales metálicas por lo regular se considera sales metálicas solubles en agua, tales como los nitratos, acetatos o cloruros de los componentes catalíticamente activos correspondientes o elementos de refuerzo, como nitrato de Co, o cloruro de Co. A continuación, por lo regular se seca o se calcina el material de soporte impregnado.

40 La impregnación también puede efectuarse de acuerdo con el método llamado "incipient wetness" en el que el material de soporte se humedece de manera correspondiente a su capacidad de absorción de agua máximo hasta saturarse con la solución de impregnación. Pero la impregnación también puede efectuarse en solución sobrenadante.

En el método de impregnación de varias etapas es conveniente secar u opcionalmente calcinar entre los pasos individuales de impregnación. La impregnación de múltiples etapas puede aplicarse ventajosamente cuando el material de soporte debe ponerse en contacto con sales metálicas en una cantidad relativamente más grande.

45 Para aplicar varios componentes metálicos al material de soporte, la impregnación puede efectuarse simultáneamente con todas las sales metálicas o sucesivamente en una secuencia cualquiera de las sales metálicas individuales.

50 En otra forma de realización preferida los precursores de catalizador se obtienen mediante una precipitación conjunta (coprecipitación) de todos sus componentes. Para este propósito por lo regular se mezcla un compuesto soluble de los correspondientes componentes activos, de los elementos de refuerzo y opcionalmente un compuesto soluble de un material de soporte en un líquido al calor y revolviendo con un agente de precipitación hasta que la precipitación es completa.

Como líquido por lo regular se emplea agua.

5 Como compuesto soluble de los componentes activos usualmente se toman en consideración las sales metálicas correspondientes como los nitratos, sulfatos, acetatos o cloruros de los metales de los grupos 8 y/o 9 y/o 10 y/o 11 del sistema periódico de los elementos (sistema periódico de la versión IUPAC de 22.06.2007), principalmente de Co.

Como compuestos hidrosolubles de un material de soporte por lo regular se usan compuestos hidrosolubles de Ti, Al, Zr, Si etc., por ejemplo los nitratos, sulfatos, acetatos o cloruros hidrosolubles de estos elementos.

10 Como compuestos hidrosolubles de los elementos de refuerzo se emplean por lo regular compuestos hidrosolubles de los elementos de refuerzo, por ejemplo los nitratos, sulfatos, acetatos o cloruros hidrosolubles de estos elementos.

Precusores de catalizador pueden producirse además mediante aplicación por precipitación.

15 Por aplicación por precipitación se entiende un método de producción en el que un material de soporte poco soluble o insoluble se suspende en un líquido y a continuación se adicionan compuestos solubles, como las sales metálicas solubles, de los óxidos metálicos correspondientes, los cuales luego se precipitan mediante adición de un agente de precipitación sobre el soporte suspendido (descrito, por ejemplo, en EP-A2-1 106 600, página 4, y por A. B. Stiles, Catalyst Manufacture, Marcel Dekker, Inc., 1983, página 15).

Como materiales de soporte poco solubles o insolubles se toman en consideración, por ejemplo, compuestos de carbono, como grafito, negro de humo y/o carbón activado, óxido de aluminio (gamma, delta, theta, alfa, kappa, chi o mezclas de los mismos), dióxido de silicio, dióxido de circonio, zeolitas, alumosilicatos o sus mezclas.

20 El material de soporte se presenta por lo regular como polvo o gravilla.

Como líquido en el que se suspende el material de soporte se emplea usualmente agua.

Como compuestos solubles se toman en consideración los compuestos solubles mencionados previamente de los componentes activos o de los elementos de refuerzo.

25 En las reacciones de precipitación en general el tipo de las sales metálicas solubles usadas no es crítico. Puesto que en este procedimiento es importante preferentemente la hidrosolubilidad de las sales, un criterio es su buena hidrosolubilidad, requerida para la preparación de estas soluciones salinas relativamente fuertemente concentradas. Se considera obvio que al seleccionar las sales de los componentes individuales, se seleccionan naturalmente solo las sales con aquellos aniones que no conducen a alteraciones, como que provoquen reacciones de precipitación indeseadas o dificulten o impidan la precipitación por formación de complejos.

30 En las reacciones de precipitación, los compuestos solubles se precipitan usualmente por adición de un agente de precipitación como sales básicas poco solubles o insolubles. Como agentes de precipitación se emplean preferiblemente lejías, principalmente bases minerales como bases de metal alcalino. Ejemplos de agentes de precipitación son carbonato de sodio, hidróxido de sodio, carbonato de potasio o hidróxido de potasio.

35 Como agentes de precipitación también pueden emplearse sales de amonio, por ejemplo haluros de amonio, carbonato de amonio, hidróxido de amonio o carboxilatos de amonio.

Las reacciones de precipitación pueden realizarse, por ejemplo, a temperaturas de 20 a 100 °C, particularmente 30 a 90 °C, principalmente de 50 a 70 °C.

40 Los precipitados obtenidos en las reacciones de precipitación en general no son homogéneos químicamente y por lo regular contienen mezclas de los óxidos, oxihidratos, hidróxidos, carbonatos y/o hidrocarbonatos de los metales empleados. Puede resultar favorable para la capacidad de filtrarse de los precipitados cuando envejecen, es decir cuando se dejan un tiempo más después de la precipitación, opcionalmente al calor o dejando pasar aire a través de los mismos.

Los precipitados obtenidos de acuerdo con este método de precipitación se procesan usualmente lavándolos, secándolos, calcinándolos y acondicionándolos.

45 Después de lavarlos, los precipitados se secan en general a 80 hasta 200°C, preferentemente a 100 hasta 150°C, y a continuación se calcinan.

La calcinación se efectúa en general a temperaturas entre 300 y 800°C, preferentemente 400 a 600°C, principalmente a 450 a 550°C.

Después de la calcinación, los precursores de catalizador obtenidos por reacciones de precipitación usualmente se acondicionan.

- 5 El acondicionamiento puede efectuarse, por ejemplo, ajustando el catalizador de precipitación a un tamaño determinado de grano mediante molienda.

Después de moler, el precursor de catalizador obtenido por reacciones de precipitación puede mezclarse con agentes de moldeamiento como grafito, o ácido esteárico y seguir procesándose en cuerpos moldeados.

- 10 Métodos corrientes para el moldeado se describen, por ejemplo, en Ullmann [Ullmann's Encyclopedia Electronic Release 2000, capítulo: "Catalysis and Catalysts", páginas 28-32] y por Ertl et al. [Ertl, Knözinger, Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, VCH Weinheim, 1997, páginas 98 y siguientes].

- 15 Tal como se describe en las citas bibliográficas mencionadas, mediante el proceso de moldeamiento pueden obtenerse cuerpos moldeados en cualquier forma espacial, por ejemplo redondos, angulares, alargados o similares, por ejemplo en forma de extrudidos, tabletas, gránulos, esferas, cilindros o granos. Son métodos corrientes de moldeamiento, por ejemplo, la extrusión, formación de tabletas, es decir la compactación mecánica o formación de pellets, es decir la compactación mediante movimientos circulares y/o rotantes.

Después del acondicionamiento o del moldeamiento por lo regular se efectúa un tratamiento térmico. Las temperaturas durante el tratamiento térmico corresponden usualmente a las temperaturas durante la calcinación.

- 20 Los precursores de catalizador obtenidos por reacciones de precipitación contienen los componentes catalíticamente activos en forma de una mezcla de sus compuestos oxigenados, es decir principalmente como óxidos, óxidos mixtos, y/o hidróxidos. Los precursores de catalizador pueden almacenarse como tales.

Antes de su empleo como catalizadores de hidrogenación en la etapa b), los precursores de catalizador que se obtuvieron por impregnación o precipitación, como se describió anteriormente, por lo regular se reducen previamente después de la calcinación o del acondicionamiento mediante tratamiento con hidrógeno.

- 25 Para la reducción previa, los precursores de catalizador se exponen primero en general a una atmósfera de nitrógeno-hidrógeno a 150 hasta 200°C por un lapso de tiempo de 12 a 20 horas y a continuación se tratan en una atmósfera de hidrógeno además hasta 24 horas a 200 hasta 400°C. Durante esta reducción previa una parte de los compuestos metálicos oxigenados presentes en los precursores de catalizador se reduce hasta los metales correspondientes, de tal modo que estos, conjuntamente con los compuestos de oxígeno de diferente tipo, están presentes en la forma activa del catalizador de hidrogenación.

En una forma preferida de realización se lleva a cabo la reducción previa del precursor de catalizador en el mismo reactor en el que a continuación se realiza la etapa b).

- 35 El catalizador de hidrogenación formado de esta manera, después de la reducción previa, puede manejarse y almacenarse bajo un gas inerte como nitrógeno o bajo un líquido inerte, por ejemplo un alcohol, agua o el producto de la respectiva reacción para la cual se emplea el catalizador de hidrogenación. El catalizador de hidrogenación puede pasivarse después de la reducción previa con una corriente de gas que contiene oxígeno, como aire o una mezcla de aire con nitrógeno, es decir proveerse con una capa de óxido protectora.

- 40 El almacenamiento de los catalizadores de hidrogenación que se obtuvieron mediante reducción previa de los precursores de catalizador, bajo sustancias inertes o la pasivación del catalizador de hidrógeno hacen posible un manejo y un almacenamiento no complicados y sin riesgo del catalizador. Opcionalmente, el catalizador de hidrogenación tiene que liberarse del líquido inerte antes de iniciar la propia reacción o la capa de pasivación debe retirarse, por ejemplo mediante tratamiento con hidrógeno o un gas que contiene hidrógeno.

- 45 El catalizador de hidrogenación, antes de su empleo en la etapa b) puede liberarse del líquido inerte o de la capa de pasivación. Esto ocurre, por ejemplo, mediante tratamiento del catalizador de hidrogenación con hidrógeno o un gas que contiene hidrógeno. Preferiblemente se efectúa la etapa b) directamente después del tratamiento del catalizador de hidrogenación en el mismo reactor en el que también se efectuó el tratamiento del catalizador de hidrogenación con hidrógeno o con un gas que contiene hidrógeno.

- 50 Sin embargo, los precursores de catalizador también pueden emplearse sin reducción previa en el método, en cuyo caso se reducen por el hidrógeno presente en el reactor en las condiciones de hidrogenación que tiene lugar en la etapa b), lo cual por lo regular forma el catalizador de hidrogenación in situ.

La realización de la etapa b) (etapa de hidrogenación) puede realizarse de manera discontinua o preferiblemente de manera continua.

La realización de la etapa b) puede efectuarse en la fase líquida o en la fase gaseosa. La realización de la etapa b) se efectúa preferiblemente en la fase líquida.

- 5 La reacción de la mezcla de reacción obtenida en la etapa a) con hidrógeno y amoníaco puede efectuarse en presencia de un solvente, en cuyo caso preferiblemente se emplea el solvente que ya se empleó previamente en la etapa a), por ejemplo en éteres como éter de metilo-ter-butilo, éter de etilo-ter-butilo o tetrahidrofurano (THF); alcoholes, como metanol, etanol o isopropanol; hidrocarburos como hexano, heptano o cortes de refinado; aromáticos como tolueno; amidas como dimetilformamida o dimetilacetamida o lactamas, como N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, N-metilcaprolactama o N-etilcaprolactama. Como solventes también se consideran mezclas adecuadas de los solventes listados previamente. El solvente puede emplearse en una fracción de 5 a 95 % en peso, preferible de 20 a 70 %, particularmente preferible de 30 a 60 %, cada caso respectivo del peso total de la mezcla de reacción de la etapa a) y el solvente.

Se prefiere realizar la reacción de acroleína con amina secundaria sin adición de solvente.

- 15 La realización discontinua de la etapa de hidrogenación (capa b)) puede por ejemplo en un autoclave con dispositivo de agitación, una columna de burbujas o un reactor de circulación, como por ejemplo en un reactor de bucle de chorro.

- 20 En la realización discontinua de la etapa de hidrogenación usualmente se carga en el reactor una suspensión de la mezcla de reacción de la etapa a) y catalizador y opcionalmente solvente. A fin de garantizar una alta conversión y alta selectividad, la suspensión de la mezcla de reacción de la etapa a) y catalizador usualmente se mezclan bien con amoníaco, por ejemplo mediante un agitador de turbina en un autoclave. El material de catalizador suspendido puede introducirse y separarse de nuevo con ayuda de técnicas habituales (sedimentación, centrifugación, filtración de torta, filtración de corriente cruzada). El catalizador puede usarse una vez o varias veces.

- 25 La concentración de catalizador es ventajosamente de 0,1 a 50 % en peso, preferible de 0,5 a 40 % en peso, particularmente preferible de 1 a 30 % en peso, principalmente de 5 a 20 % en peso, cada caso respecto del peso total de la suspensión que se compone de la mezcla de reacción de la etapa a) y catalizador.

El tamaño de partícula promedio del catalizador está ventajosamente en el rango de 0,001 a 1 mm, preferiblemente en el rango de 0,005 a 0,5 mm, principalmente 0,01 a 0,25 mm.

- 30 En la realización discontinua de la etapa b), la presión en general es de 1-400 bar, preferible de 10 a 300 bar, particularmente preferible de 20 a 250 bar. La temperatura es en general de 40 a 400°C, preferible de 50 a 200°C, particularmente preferible de 60 a 150°C, principalmente de 60 a 120°C.

La realización de la etapa de hidrogenación se efectúa preferiblemente de manera continua, usualmente en contenedores presurizados o en cascadas de contenedores presurizados.

- 35 En la realización continua de la etapa b) en la fase líquida, la mezcla de reacción de la etapa a) que incluye hidrógeno y amoníaco se pasa por el catalizador que se encuentra preferiblemente en un reactor de lecho sólido. Es posible tanto un modo de operación por escurrimiento como también un modo de operación de fase líquida.

En la realización continua de la etapa b) en la fase líquida, la presión en general es de 1-400 bar, preferible de 10 a 300 bar, particularmente preferible 20 a 250 bar. La temperatura es en general de 40 a 400°C, preferible de 50 a 200°C, particularmente preferible de 60 a 150°C, principalmente de 60 a 120°C.

- 40 En la realización continua de la etapa b) en la fase gaseosa la mezcla de reacción de la etapa a) se pasa por el catalizador junto con amoníaco en una corriente de gas seleccionada en una escala suficientemente grande para la evaporación, en presencia de hidrógeno. Al realizar la etapa b) en la fase gaseosa, la presión en general es de 0,1-400 bar, preferible de 1 a 100 bar, particularmente preferible de 1 a 50 bar. La temperatura en general es de 40 a 400°C, preferible de 50 a 200°C, particularmente preferible de 60 a 150°C, principalmente de 60 a 120°C.

- 45 La carga de catalizador en el caso de la realización continua de la etapa b) se encuentra en general en el rango de 0,05 a 20, preferible de 0,1 a 15, particularmente preferible de 0,2 a 10 kg de mezcla de reacción de la etapa a) por litro de catalizador (volumen aparente) y hora.

La mezcla de reacción obtenida en la etapa b) contiene 1,3-propendiamina N,N-sustituída.

La mezcla de reacción obtenida en la etapa b) puede procesarse antes de usarse o de elaborarse, con el fin de concentrar la 1,3-propanodiamina N,N –sustituída, por ejemplo mediante destilación o rectificación.

Los reactantes no convertidos, como aminas secundarias, hidrógeno o amoníaco, pueden reintroducirse al proceso.

5 La DMAPA producida de acuerdo con la invención representa un producto intermedio importante para la producción industrial, por ejemplo, de jabones blandos y otros detergentes. DMAPA sirve además como producto de partida para la producción de agentes de coagulación y debe tener las mismas propiedades anticorrosivas. Sirve también para la preparación de polímeros en peine que se usan como aditivo en la industria de la construcción y de otros polímeros con propiedades antimicrobianas. Por consiguiente, la presente invención también se refiere al uso de DMAPA, que puede obtenerse según la invención, en los campos de aplicación mencionados previamente.

10 Una ventaja de la invención se encuentra en proporcionar un método para la preparación de 1,3-propanodiaminas N,N-sustituídas a partir de acroleína, en cuyo caso frente al estado de la técnica se logra una selectividad superior respecto de la acroleína empleada. Además, puede reducirse la formación de productos secundarios, tales como 3-metilpiperidina y 1,3-propandiaminas N,N,N',N'-sustituídas, que se generan durante la hidrogenación de las 1,3-propanodiaminas N,N,N',N'-sustituídas formadas como intermediarios. Por el hecho que las 1,3-propanodiaminas N,N,N',N'-sustituídas obtenidas como etapa intermedia no tienen que aislarse o purificarse antes de seguir reaccionando hacia 1,3-propanodiamina N,N-sustituída, el método es fácil de manipular y es realizable a nivel industrial. Con la presente invención se pone a disposición una nueva ruta de preparación para DMAPA en la cual se usan reactantes que pueden obtenerse a base de materias primas renovables.

La invención se explica en mayor detalle mediante los ejemplos a continuación.

### 20 **Ejemplo 1**

En un autoclave de 270 ml se cargaron 67,6 g de dimetilamina (1,5 mol) y se adicionaron bombeando, enfriando (4°C), 16,8 g de acroleína (0,3 mol) durante 60 minutos. La mezcla se revolvió por 15 minutos. Se tomó una muestra y se analizó por medio de cromatografía de gases. Luego el contenido de este autoclave se transfirió a un autoclave de 270 ml de alta presión por medio de una línea de conexión inyectando hidrógeno; el autoclave había sido calentado previamente a 100°C y se habían cargado ya 1,8 g de Ra-Co (lavado con THF) en 51,0 g de NH<sub>3</sub> (3,0 mol) y 10,8 g de agua (0,6 mol). La temperatura del segundo autoclave se mantuvo a 100°C y se inyectó hidrógeno a una presión de 60 bar. Luego se hidrogenó por 2 horas y la presión se mantuvo adicionando hidrógeno. Después de 2 horas se tomó una muestra y se analizó por medio de cromatografía de gases. El cromatograma mostró conversión completa de la acroleína y de la enamina generada como producto intermedio y un rendimiento de DMAPA de 91,4%. El rendimiento (medido en % de área de GC) de dimetilaminopropanol (DMAPOL) fue de 0,4%. Los rendimientos se determinaron por medio de cromatografía de gas como porcentaje de área (% de a).

### **Ejemplo 2**

En un autoclave de 270 ml se cargaron 67,6 g de dimetilamina (1,5 mol) y enfriando (4°C) se adicionaron por bombeo 16,8 g de acroleína (0,3 mol) durante 60 minutos. La mezcla se revolvió por 15 minutos. Se tomó una muestra y se analizó por medio de cromatografía de gases. Luego el contenido de este autoclave se transfirió a un autoclave de 270 ml de alta presión por medio de una línea de conexión, inyectando a presión hidrógeno; en el autoclave ya se habían cargado 1,8 g de Ra-Co (lavado con THF) en 51,0 g de NH<sub>3</sub> (3,0 mol) y 10,8 g de agua (0,6 mol). El segundo autoclave se calentó a 80°C se inyectó hidrógeno a una presión de 60 bar. Luego se hidrogenó por 2 horas y la presión se mantuvo adicionando hidrógeno. Después de 2 horas se tomó una muestra y se analizó mediante cromatografía de gases. El cromatograma mostró conversión total de la acroleína y del enamina formada como producto intermedio y un rendimiento de DMAPA de 80,3%. El rendimiento de dimetilaminopropanol (DMAPOL) fue de 13,9%. Los rendimientos de los compuestos se determinaron por medio de cromatografía de gas como porcentajes de área (% de a).

### **Ejemplo 3**

45 En un autoclave de 270 ml se cargaron 33,8 g de dimetilamina (0,75 mol) en 30 g de THF y enfriando (4°C) se adicionaron por bombeo 16,8 g de acroleína (0,3 mol) disueltos en 30 g de THF durante 60 minutos. La mezcla se revolvió por 15 minutos. Se tomó una muestra y se analizó por medio de cromatografía de gases. Luego, el contenido de este autoclave se transfirió a un autoclave de 270 ml de alta presión por medio de una línea de conexión, inyectando a presión hidrógeno; en el autoclave ya se habían cargado 1,8 g Ra-Co (lavado con THF) en 25,5 g de NH<sub>3</sub> (1,5 mol). El segundo autoclave se calentó a 80°C y se inyectó hidrógeno a una presión de 60 bar. Luego se hidrogenó por 2 horas y la presión se mantuvo adicionando hidrógeno. Después de 6 horas se tomó una muestra y se analizó mediante cromatografía de gas. El cromatograma mostró una conversión total de acroleína y de la enamina formada como producto intermedio y un rendimiento de DMAPA de 88,7%. El rendimiento de

dimetilaminopropanol (DMAPOL) fue de 0,8%. Los rendimientos de los compuestos se determinaron mediante cromatografía de gas como porcentajes de área (% de a).

#### Ejemplo 4

5 En un autoclave de 270 ml se cargaron 67,6 g de dimetilamina (1,5 mol) y enfriando (4°C) se adicionaron por bombeo 16,8 g de acroleína (0,3 mol) durante 60 minutos. La mezcla se revolvió por 15 minutos. Se tomó una muestra y se analizó por medio de cromatografía de gases. Luego el contenido de este autoclave se transfirió a un auto clave de 270 ml de alta presión mediante una línea de conexión inyectando hidrógeno; el autoclave se había calentado previamente a 120 °C y se habían cargado ya en él 1,8 g de Ra-Co (lavado con THF) en 51,0 de g de NH<sub>3</sub> (3,0 mol) y 10,8 g de agua (0.6 mol). La temperatura del segundo autoclave se mantuvo en 120°C y se inyectó hidrógeno a presión a 100 bar. Luego se hidrogenó por 2 horas y la presión se mantuvo adicionando hidrógeno. Después de 3 horas se tomó una muestra y se analizó por medio de cromatografía de gases. El cromatograma mostró conversión completa de acroleína y de la enamina formada como producto intermedio y un rendimiento de DMAPA de 87,8%. El rendimiento de dimetilaminopropanol (DMAPOL) fue de 0,8%. Los rendimientos de los compuestos se determinaron mediante cromatografía de gases como porcentajes de área (% de a).

#### 15 Ejemplo 5

En un autoclave de 270 ml se cargaron 67,6 g de dimetilamina (1,5 mol) y enfriando (4°C) se adicionaron por bombeo 16,8 g de acroleína (0,3 mol) durante 60 minutos. La mezcla se revolvió por 15 minutos. Se tomó una muestra y se analizó por medio de cromatografía de gases. Luego el contenido de este autoclave se transfirió a un autoclave de 270 ml de alta presión mediante una línea de conexión inyectando hidrógeno a presión; en este autoclave ya se habían cargado 1,8 g Ra-Co (lavado con THF) en 51,0 g de NH<sub>3</sub> (3,0 mol) y 10.8 g de agua (0.6 mol). El segundo autoclave se calentó a 60°C y se inyectó hidrógeno a una presión de 60 bar. Luego se hidrogenó por 2 horas y la presión se mantuvo adicionando hidrógeno. Después de 3 horas se tomó una muestra y se analizó por medio de cromatografía de gases. El cromatograma mostró conversión completa de acroleína y de la enamina formada como producto intermedio y un rendimiento de DMAPA de 58,2%. El rendimiento de Dimetilaminopropanol (DMAPOL) fue de 33,8%. Los rendimientos de los compuestos se determinaron mediante cromatografía de gases como porcentajes de área (% de a).

#### Ejemplo 6

30 En un autoclave de 270 ml se cargaron 67,6 g de dimetilamina (1,5 mol) y enfriando (4°C) se adicionaron por bombeo 16,8 g de acroleína (0,3 mol) durante 60 minutos. La mezcla se revolvió por 15 minutos. Se tomó una muestra y se analizó por medio de cromatografía de gases. Luego el contenido de este autoclave se transfirió a un autoclave de 270 ml de alta presión mediante una línea de conexión inyectando hidrógeno a presión; en este autoclave ya se habían cargado 1,8 g de Ra-Co (lavado con THF) en 51,0 g de NH<sub>3</sub> (3,0 mol). El segundo autoclave se calentó a 60°C y se inyectó hidrógeno a una presión de 60 bar. Luego se hidrogenó por 2 horas y la presión se mantuvo adicionando hidrógeno. Después de 3 horas se tomó una muestra y se analizó por medio de cromatografía de gases. El cromatograma mostró conversión completa de acroleína y de la enamina formada como producto intermedio y un rendimiento de DMAPA de 50,4%. El rendimiento de dimetilaminopropanol (DMAPOL) fue de 29,1 %. Los rendimientos de los compuestos se determinaron por medio de cromatografía de gases como porcentaje de área (% de a).

#### Ejemplo 7

40 En un matraz de 100 ml se cargaron 18,25 g de dietilamina anhidra (0,25 mol) y 10 g de THF y enfriando (4°C) se adicionaron por goteo 5,6 g de acroleína (0,1 mol) en 10 g de THF. La mezcla se envasó en un autoclave de 160 ml de alta presión; se adicionaron 0,6 g de <sup>TM</sup>Ra-Co (lavado con THF), el autoclave se cerró y a continuación se adicionaron 8,5 g de amoniaco (0,5 mol). Se calentó a 80°C y al alcanzar la temperatura de reacción des eada se inyectó H<sub>2</sub> a una presión de 60 bar. Después de 6 horas, mediante análisis de cromatografía de gases se estableció que se habían formado 87% del producto deseado N,N-dietil-1,3-propanodiamina. No se halló 3-metilpiperidina.

#### Ejemplo comparativo 7a:

Al usar níquel Raney en igual cantidad en lugar de cobalto Raney y en condiciones de ensayo por lo demás idénticas como en el ejemplo 7 se halla una selectividad de 81,3% para N,N-dietil-1,3-propanodiamina.

#### Ejemplo comparativo 7b:

50 Las condiciones de ensayo correspondían a las condiciones del ejemplo 7, con la diferencia que en la reacción solo se emplearon 9,2 g de dietilamina (0,125 mol) en lugar de 18,25 g de dietilamina anhidra (0,25 mol). Mediante

análisis cromatográfico de una muestra se estableció que se habían formado 52 % de área de GC del producto deseado N,N-dietil- 1,3-propandiamina. Además se encontraron 8 % de área de GC de 3-metilpiperidina.

**Ejemplo 8:**

5 En un autoclave de 270 ml se cargaron 33,8 g de dimetilamina (0,75 mol) y 30 g de THF y enfriando (4°C) se  
adicionaron por bombeo 16,8 g de acroleína (0,3 mol) en 30 g de THF durante 60 minutos. La mezcla se revolvió por  
15 minutos. Se tomó una muestra y se analizó por medio de cromatografía de gases. Luego, el contenido de este  
autoclave se transfirió a un autoclave de 270 ml de presión alta por medio de una línea de conexión, inyectando  
10 hidrógeno a presión; en el autoclave ya se habían cargado 1,8 g de Ra-Co (lavado con THF) en 25,5 g de NH<sub>3</sub> (1,5  
mol). El segundo autoclave se calentó a 80°C y se inyectó hidrógeno a una presión de 60 bar. Luego se hidrogenó  
por 3 horas y la presión se mantuvo adicionando hidrógeno. Después de 3 horas se tomó una muestra y se analizó  
mediante cromatografía de gases. El cromatograma mostró conversión completa de acroleína y de la enamina  
formada como producto intermedio y una selectividad hacia DMAPA de 88,3%.

**Ejemplo comparativo 8a:**

15 Al usar níquel Raney en cantidad igual en lugar de cobalto Raney y en condiciones por lo demás idénticas que en el  
ejemplo 2 se encontró una selectividad de 57,5% hacia DMPA.

**REIVINDICACIONES**

1. Método para la preparación de 1,3-propanodiamina N,N-substituida mediante
  - a) Reacción de amina secundaria con acroleína a una temperatura de (-50) a 100°C y una presión de 0,01 a 300 bar, y
  - b) Reacción de la mezcla de reacción obtenida en la etapa a) con hidrógeno y amoníaco en presencia de un catalizador de hidrogenación a una temperatura de 40 a 400°C y una presión de 1 a 400 bar, caracterizado porque en la etapa a) la proporción molar de la amina secundaria a la acroleína es de 2:1 o más y el catalizador de hidrogenación empleado en la etapa b) contiene cobalto.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa b) se realiza en presencia de agua.
3. Método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque la proporción molar de agua a la acroleína empleada se encuentra en el rango de 0,5:1 a 10:1.
4. Método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la etapa b) se realiza a una temperatura de 50 a 200°C y a una presión de 20 a 250 bar.
5. Método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la proporción molar del amoníaco empleado en la etapa b) a la acroleína empleada en la etapa a) es de 2:1 hasta 100:1.
6. Método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación está presente en forma metálica.
7. Método según la reivindicación 6, caracterizado porque la fracción molar de átomos de cobalto respecto de la suma de todos los átomos metálicos en el catalizador de hidrogenación empleado, el cual se emplea en el método en forma metálica, es de 50 % molar y más.
8. Método según al menos una de las reivindicaciones 6 a 7, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación en forma metálica es un catalizador de esponja o de esqueleto según Raney.
9. Método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación se obtiene mediante reducción de precursores de catalizador que contiene uno o varios componentes catalíticamente activos en forma de los compuestos oxigenados de los grupos 8 y/o 9 y/o 10 y/u 11 del sistema periódico de los elementos.
10. Método según la reivindicación 9, caracterizado porque la fracción molar de los átomos de Co, respecto de la suma de todos los átomos metálicos que están presentes en los componentes catalíticamente activos empleados, es de 30 % molar o más.
11. Método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la mezcla de reacción obtenida en la etapa a) se emplea antes de emplear en la etapa b) sin purificación o procesamiento adicionales.
12. Método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se emplea una amina secundaria seleccionada del grupo que se compone de dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, diisobutilamina, dihexilamina y di-ciclohexilamina.
13. Método según la reivindicación 12, caracterizado porque como amina secundaria se emplea dimetilamina y/o dietilamina.
14. Método según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la glicerina es una glicerina a base de una materia prima renovable.
15. Método para la preparación de jabones blandos y otros detergentes, agentes de coagulación, polímeros o polímeros de peine, caracterizado porque en una primera etapa se prepara N,N-dimetil-1,3-propanodiamina (DMAPA) según la reivindicación 1 y en una segunda etapa la N,N-dimetil-1,3-propanodiamina (DMAPA) obtenida en la primera etapa se emplea en un método para la preparación de jabones blandos y otros detergentes, agentes de coagulación, polímeros o polímeros de peine.