

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 682**

51 Int. Cl.:
C07C 209/26 (2006.01)
C07D 295/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07729483 .3**
96 Fecha de presentación: **24.05.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2029521**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.03.2009**

54 Título: **Método para la producción de una amina**

30 Prioridad:
31.05.2006 EP 06114777

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.10.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen , DE

72 Inventor/es:
EBERHARDT, Jan;
MEISSNER, Harald;
HOFFER, Bram, Willem;
MELDER, Johann-Peter y
SCHWAB, Ekkehard

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 388 682 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 una amina

- 5 La presente invención se refiere a un método para la producción de una amina mediante la reacción de un aldehído y/o cetona con hidrógeno y un compuesto de nitrógeno, elegido de entre el grupo de aminas primarias y secundarias, en presencia de un catalizador heterogéneo.
- 10 El producto del método encuentra, entre otros, aplicación como producto intermedio en la producción de aditivos para combustibles (US-A-3,275,554; DE-A-21 25 039 y DE-A-36 11 230), surfactante, medicamentos y agentes protectores de plantas, agentes del curado para resinas epóxicas, catalizadores para poliuretanos, productos intermedios para la producción de compuestos de amonio cuaternario, plastificantes, inhibidores de corrosión, resinas plásticas, intercambiadores iónicos, agentes auxiliares para los textiles, colorantes, aceleradores de vulcanización y/o emulsificantes.
- 15 Para la producción de una amina mediante reacción de un aldehído o cetona con hidrógeno y un compuesto de nitrógeno, son conocidos por ejemplo métodos de alta presión. Aquí ocurre la generación de amina por hidrogenación en el lecho sólido de catalizador, donde se emplean por ejemplo catalizadores metálicos con Ni, Pd, Pt, promotores sobre un soporte.
- 20 DE-A-211 82 83 (BASF AG) se refiere a un método para la producción de aminas secundarias o terciarias, alifáticas o cicloalifáticas empleando un catalizador de lecho sólido de Pd/Ag. El material de soporte es en particular SiO₂.
- 25 EP-A1-7093 (BASF AG) se refiere a la producción de N-aralquil-2,6-dimetilmorfolinas, como por ejemplo Fenpropimorph, sobre catalizadores de lecho sólido de Pd/Ag.
- EP-A1-1 020 424 (BASF AG) se refiere la producción de N-etil-diisopropilamina sobre catalizadores de lecho sólido con determinados materiales oxídicos de soporte (como por ejemplo ZrO₂).
- 30 La inscripción de patente WO-2007/107477 A1 con prioridad de la 21.03.06 (BASF AG) se refiere al método para la producción de una amina mediante reacción de un aldehído y/o cetona con hidrógeno y un compuesto de nitrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo, donde el catalizador de lecho sólido es un catalizador determinado en capas.
- 35 Para la producción de una amina mediante generación por hidrogenación de amina se conocen también métodos de baja presión. Aquí están para el uso por ejemplo catalizadores de metales nobles en modo de operar de suspensión. Por ejemplo para la producción de dimetilciclohexilamina (DMCHA) sobre Pd/C: US-A-4,521,624 (1985) (rango de presión 3,4-40 bar, temperaturas 70 a 135°C) y CNA-1 092 061 (1994) (rango de presión 10-50 bar).
- 40 LA JP 10081650 A2, otorgada como JP 2851274 B2 (Koei Chem.), así como JP 02180854 A2, otorgada como JP 2740828 B2 (Koei Chem.), describen en particular la producción de etildiisopropilamina a partir de acetaldehído y diisopropilamina o a partir de acetona y etilamina sobre el catalizadores en suspensión de Pd/C en forma de operar de semilote a 20 - 200°C y preferiblemente 5,07 - 60,8 bar (5 -60 atm). Estos escritos enseñan la eliminación del catalizador del recipiente de reacción después de terminada la reacción y no enseñan sobre controles de reacción
- 45 de la amina empleada.
- EP-A-611 137 (Sumitomo Chem. Comp.) se refiere a la producción reductora de amina de cetonas cíclicas, donde en una primera etapa se produce un correspondiente compuesto imino, el cual es hidrogenado a continuación.
- 50 EP-A2-312 253 (Kao Corp.) describe el empleo de catalizadores específicos de cobre para la producción de amina N-sustituidas a partir de alcoholes o aldehídos.
- 55 La presente invención basó el objetivo, superando una desventaja o varias desventajas del estado de la técnica, en descubrir un método económicamente mejorado para la producción de una amina. En particular, el método debería contener un catalizador de alta actividad, el cual mediante hábil elección de las condiciones del método muestre una elevada selectividad en la reacción y pueda ser empleado nuevamente varias veces. El producto del método debería formarse en elevados rendimientos, en particular rendimientos espacio-tiempo (RET).
- 60 Por consiguiente, se encontró un método para la producción de una amina mediante reacción de un aldehído y/o cetona con hidrógeno y un compuesto de nitrógeno, elegido de entre el grupo de aminas primarias y secundarias, en presencia de un catalizador heterogéneo, el cual se caracteriza porque la reacción ocurre mediante el empleo de un catalizador en suspensión como catalizador heterogéneo y
- 65 es realizado en forma de operación de semilote, en el cual el compuesto de nitrógeno es colocado en el recipiente de reacción como un asociado de reacción y el aldehído y/o la cetona son añadidos como el otro asociado de reacción en el curso de la reacción, y en el curso de la reacción se añade el aldehído y/o la cetona, por porciones o

de modo continuo a la mezcla de reacción, dependiendo de la conversión alcanzada del compuesto de nitrógeno, hasta que resulta una conversión del compuesto de nitrógeno de por lo menos 95 %, y después de la ronda de reacción el catalizador permanece en el recipiente de reacción completa o parcialmente y es empleado nuevamente para el nuevo uso para la siguiente ronda de reacción, donde por "permanencia parcial del catalizador en el recipiente de reacción" se entiende que por lo menos 30 % en peso del catalizador originalmente empleado permanece en el recipiente de reacción después de la ejecución de la reacción y separación de los productos orgánicos de reacción.

Entre las ventajas del método acorde con la invención se cuentan entre otras que en el modo de operación de semilote, en el curso de la reacción permanecen sólo pequeñas concentraciones aldehído/cetona que no reaccionaron y por ello se forman sólo pequeñas cantidades de productos secundarios, por ejemplo de la reacción aldólica catalizada por vía básica. Gracias a la determinación del rendimiento en el curso de los ensayos y a la adición objetivo de aldehído/cetona hasta alcanzar un elevado rendimiento mínimo específico, puede obviarse una recirculación de componente de nitrógeno que no reaccionó, especialmente considerando que la separación por destilación de aditivos que no reaccionaron, agua y dado el caso productos secundarios, frecuentemente es difícil.

El inicio de la reacción ocurre preferiblemente en el siguiente orden:

- (a) se carga el reactor con el compuesto de nitrógeno que va a reaccionar y el catalizador,
- (b) se lava el reactor con nitrógeno,
- (c) se emplea una presión de hidrógeno que es inferior a la posterior presión de reacción, por ejemplo se ajusta una presión de 10 bar, cuando la reacción debería ocurrir a una presión final de 50 bar,
- (d) se calienta el reactor hasta la temperatura de reacción,
- (e) se eleva la presión de hidrógeno hasta la presión de reacción,
- (f) se añade a la mezcla de reacción el compuesto carbonílico por porciones o de modo continuo.

En el método acorde con la invención, el aldehído y/o la cetona son añadidos previamente al compuesto de nitrógeno adicionado con catalizador, preferiblemente a la temperatura y presión de reacción.

La adición ocurre, preferiblemente dentro de 0,5 a 24 horas, más preferiblemente dentro de 1 a 15 horas, de modo continuo o en porciones. En puntos consecutivos de tiempo, por ejemplo cada 30 min. o cada 15 min., o continuamente, por ejemplo mediante cromatografía de gases en línea o espectroscopía en línea, se examina el rendimiento. Se revisa el rendimiento por ejemplo tomando una pequeña cantidad de muestra del reactor y se analiza la composición, por ejemplo mediante cromatografía de gases. El rendimiento (U) es calculado a partir del cociente de las proporciones en cantidades de los productos formados a partir del compuesto de nitrógeno empleado y la suma de las proporciones en cantidades de los productos formados del compuesto de nitrógeno y compuesto de nitrógeno que no reaccionó, según la siguiente fórmula:

$$U = \frac{n_2}{n_2 + n_1} * 100\%$$

con n_2 = cantidad de material de los productos formados a partir de compuesto de nitrógeno y n_1 = cantidad de material de compuesto de nitrógeno que no reaccionó. El aldehído y/o la cetona son añadidos por el tiempo necesario hasta alcanzar una conversión de por lo menos 95 %, preferiblemente por lo menos 96 %, particularmente preferido por lo menos 97 %, por ejemplo 97,5 a 99,8 %, en cada caso respecto al compuesto de nitrógeno empleado.

Esto significa que, dependiendo de la selectividad de la reacción, se emplean el aldehído y/o la cetona en forma equimolar o en exceso. La relación molar de uso de aldehído y/o cetona al compuesto de nitrógeno empleado está preferiblemente en el rango de 1,0 a 3,5, en particular en el rango de 1,01 a 1,50, de modo muy particular en el rango de 1,02 a 1,25.

En una forma particularmente preferida de operar de la invención, se elige la velocidad de adición del aldehído y/o la cetona de modo que no se supera la temperatura máxima deseada en cada caso para la reacción (preferiblemente en el rango de 70 a 180 °C). (velocidad de la adición por ejemplo en mol de aldehído y/o cetona por 30 min.).

Por adición de aldehído o bien cetona al compuesto de nitrógeno ocurren reacciones en las cuales se libera calor: el producto intermedio imina (cuando el compuesto de nitrógeno presente es una amina primaria) o bien enamina (cuando el compuesto de nitrógeno presente es una amina secundaria) se forman en una reacción exotérmica con escisión de agua. En otra reacción exotérmica en presencia de hidrógeno y el catalizador de hidrogenación, el producto intermedio es entonces transformado hasta dar el producto (hidrogenación del doble enlace). La temperatura de reacción puede ser controlada y limitada de una manera muy sencilla, en lo cual la adición del aldehído y/o cetona se interrumpe de modo ralentizado o momentáneamente antes de alcanzar una temperatura máxima previamente establecida, hasta que la mezcla de reacción baja nuevamente por la radiación de calor del recipiente de reacción o por aplicación de un enfriamiento externo.

Después de terminada la reacción se deja decantar el catalizador en el recipiente de reacción, donde en la mezcla de reacción se forman -dependiendo de la amina producida- dado el caso dos fases (una fase orgánica y una acuosa). La fase orgánica y preferiblemente, dado el caso, una parte de la fase acuosa, son entonces conducidas, preferiblemente sobre un filtro, fuera del reactor.

5 De modo sorprendente se encontró que el catalizador mantiene una muy elevada actividad catalítica, cuando después de terminada la reacción permanece total o por lo menos parcialmente en el recipiente de reacción (reactor), preferiblemente, dado el caso, junto con la fase acuosa formada o una parte de la fase acuosa formada de la descarga de reacción. El siguiente paso de reacción puede entonces ser ejecutado, preferiblemente sin más lavado del catalizador u otra reactivación del catalizador (regeneración), en lo cual de acuerdo con la invención se añade nuevamente el compuesto de nitrógeno al reactor, se añade hidrógeno a la mezcla, se calienta la mezcla hasta la temperatura de reacción y entonces se añade el aldehído y/o la cetona. En una forma particular de operar de la invención en la subsiguiente etapa en la reacción (= subsiguiente ronda de reacción) se añade en el reactor el compuesto de nitrógeno de la forma y modo que el filtro arriba mencionado es lavado con el mismo compuesto de nitrógeno, de modo que las partículas de catalizador que eventualmente se encuentran en el filtro son llevadas nuevamente al reactor.

20 Mediante la permanencia parcial de la fase acuosa en el recipiente de reacción se eleva el contenido de agua en la mezcla de reacción en las subsiguientes rondas de reacción. De modo sorprendente se encontró que la presencia de mayores cantidades de agua globalmente no influencia en forma desventajosa la reacción, aunque las elevadas concentraciones de agua influyen de modo negativo en el equilibrio previo de la reacción (formación de la enamina o bien imina con escisión de agua). La ventaja de que el catalizador tenga una elevada actividad compensa la desventaja respecto a la elevada concentración de agua de modo que globalmente el procedimiento descrito para la recirculación de catalizador es ventajoso.

25 Se entiende por "permanencia parcial del catalizador en el recipiente de reacción " en particular que por lo menos 50 % en peso, más particularmente por lo menos 70 % en peso, muy particularmente por lo menos 90 % en peso, del catalizador empleado originalmente, permanece en el recipiente de reacción después de la ejecución de la reacción y separación de los productos orgánicos de reacción.

30 Se entiende por "permanencia parcial de la fase acuosa en el recipiente de reacción " en particular que por lo menos 20 % en peso, particularmente por lo menos 30 % en peso, más particularmente por lo menos 40 % en peso, muy particularmente por lo menos 50 % en peso, de la fase acuosa formada después de la ejecución de la reacción permanece en el recipiente de reacción.

35 Con ello, otra ventaja del método acorde con la invención es un desarrollo muy fácil y rápido una después de otra de las rondas individuales, sin costosa transferencia externa de catalizador en la cual partes de catalizador pueden entrar en contacto con aire o permanecer sobre el filtro (pérdida de materiales). Sin la costosa manipulación de catalizador el método puede ser operado de manera más sencilla, y se disminuyen simultáneamente los costos de producción, en lo cual se hace mínimo el consumo del catalizador, el método puede ser ejecutado rápido (capacidad elevada en instalaciones existentes) y con menores costos de trabajo (menores costos de personal).

45 Así mismo, mediante el método acorde con la invención es posible ejecutar la reacción con una actividad catalítica constante, en lo cual por ejemplo con decreciente velocidad de reacción/tiempos prolongados de lote se añaden por ejemplo pequeñas cantidades de catalizador fresco, con lo cual es posible una calidad de producto absolutamente constante a lo largo del tiempo. Mediante ello, el acondicionamiento y purificación del producto crudo son facilitados de manera decisiva. En el curso de una campaña, se acondiciona de modo consistente en todas las rondas una descarga bruta ampliamente idéntica. Las fracciones de producto valioso (producto del método) y/o productos secundarios son ampliamente constantes. A lo largo del tiempo, la tarea de separación en el subsiguiente acondicionamiento, por ejemplo destilación, no cambia o lo hace sólo de manera no esencial.

50 En el catalizador de suspensión del método acorde con la invención se eligen los metales catalíticamente activos o los metales cuyos compuestos son catalíticamente activos, preferiblemente de entre los elementos de los grupos 8 y/o 9 y/o 10 y/o 11 del sistema periódico de elementos (notación IUPAC 1985).

55 El método acorde con la invención es ejecutado preferiblemente en presencia de un catalizador soportado de metales de transición como catalizador en suspensión. En particular son catalizadores preferidos de metales de transición acordes con la invención aquellos que contienen como componentes activos uno o varios metales elegidos de entre el grupo de los metales Pd, Pt, Ag, Ru, Rh, Ni y Pd. Se prefiere particularmente Pd como por lo menos uno, en particular único componente activo. (Componente activo = componente catalíticamente activo).

60 Como materiales de soporte de los catalizadores que van a ser empleados de acuerdo con la invención, entran en consideración por ejemplo carbón activado, óxido de aluminio, gel de sílice, CaCO₃, BaSO₄, ZrO₂, TiO₂, preferiblemente carbón activado y óxido de aluminio y particularmente preferido carbón activado.

65

Un catalizador particularmente preferido en el marco de la presente invención es Pd sobre carbón activado (Pd/C).

5 Los catalizadores mencionados exhiben ventajosamente contenidos de metales, en particular contenidos de metales nobles de 0,1 a 25 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 15 % en peso y particularmente preferido de 4 a 11 % en peso (referido en cada caso al metal reducido o bien al metal reducido del catalizador listo y referido a la masa total del catalizador seco). Tales catalizadores están disponibles comercialmente y son obtenibles por ejemplo bajo las denominaciones Degussa E1002, Degussa E101, Degussa E105, Degussa E106, Engelhard C3630, Heraeus K201, Heraeus K202, Heraeus K203, Heraeus K204, Heraeus K219.

10 El catalizador elegido es empleado ventajosamente en una cantidad tal que la cantidad de catalizador (calculado anhidro) referido a la cantidad de amina primaria o secundaria que va a reaccionar, está en el rango de 0,1 a 20,0 % en peso, de modo particular en el rango de 0,5 a 5,0 % en peso. El catalizador en suspensión exhibe en particular un contenido de agua en el rango de 1 a 70 % en peso, más particularmente en el rango de 30 a 60 % en peso.

15 En una forma particularmente preferida de operar se ejecuta la reacción en el método acorde con la invención sin adición de promotores en el catalizador, como por ejemplo dotación con zinc, o sustancias auxiliares, como por ejemplo monóxido de carbono.

20 Mediante el método acorde con la invención pueden transformarse aldehídos y cetonas con elevada selectividad y alto rendimiento en las correspondientes aminas primarias y secundarias.

La transformación en aminas del aldehído y/o cetona ocurre preferiblemente en la fase líquida.

25 Según una forma de operar de la invención, la reacción es ejecutada en la fase líquida o en una fase mixta líquida/gaseosa con por lo menos 50 % en peso de la mezcla de reacción en la fase líquida.

Como reactores pueden emplearse por ejemplo vasijas con agitación, autoclaves, reactores de lazo o columnas empacadas con burbujas. El reactor preferido es una vasija con agitación.

30 Para garantizar la formación de una fase líquida, tienen que elegirse adecuados parámetros de temperatura y presión en los rangos arriba mencionados, lo cual depende de las mezclas de materiales empleadas en cada caso.

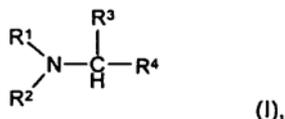
35 El método acorde con la invención es ejecutado preferiblemente a una presión absoluta (= presión de reacción) en el rango de 1 a 120 bar, preferiblemente 5 a 100 bar, particularmente preferido 10 a 80 bar. La presión en el reactor, la cual resulta de la suma de las presiones parciales del agente de formación de la amina, los componentes de aldehído y/o cetona y los productos de reacción formados a las temperaturas indicadas, es elevada convenientemente mediante compresión de hidrógeno hasta la presión deseada de reacción.

40 El método acorde con la invención para conversión del aldehído y/o cetona en amina, es ejecutado preferiblemente a una temperatura en el rango de 15 a 180 °C, preferiblemente 30 a 170 °C, particularmente preferido 70 a 160 °C.

Preferiblemente se conduce una cantidad de gas de escape de 0,1 a 400 metros cúbicos normales /h/(litros de volumen de reacción), en particular 1 a 20 metros cúbicos normales/h/(litros de volumen de reacción).

45 Es posible la aplicación de temperaturas más elevadas, presiones totales más elevadas y menores cantidades de catalizador. De la descarga de reacción se eliminan, después de que de modo conveniente se ha aliviado la presión de ésta, el exceso de hidrógeno y el, dado el caso, aún presente en trazas agente de producción de amina, y se purifica el producto de reacción crudo obtenido, por ejemplo mediante una rectificación por fraccionamiento. Por ejemplo en EP-A-1 312 600 y EP-A-1 312 599 (ambos de BASF AG) se describen métodos adecuados de acondicionamiento.

50 Por ejemplo, con el método acorde con la invención pueden producirse aminas de la fórmula I



55 en la cual R^1, R^2 son hidrógeno (H), alquilo, como alquilo C_{1-20} , cicloalquilo, como cicloalquilo C_{3-12} , alcoxilalquilo, como alcoxilalquilo C_{2-30} , dialquilaminoalquilo, como dialquilaminoalquilo C_{3-30} , arilo, aralquilo, como aralquilo C_{7-20} , y alquilarilo, como alquilarilo C_{7-20} , o conjuntamente $-(\text{CH}_2)_j\text{-X-(CH}_2)_k-$, (R^1 y R^2 no son ambos simultáneamente H),

60 R^3, R^4 son hidrógeno (H), alquilo, como alquilo C_{1-20} , cicloalquilo, como cicloalquilo C_{3-12} , hidroxialquilo, como hidroxialquilo C_{1-20} , aminoalquilo, como aminoalquilo C_{1-20} , hidroxialquilaminoalquilo, como hidroxialquilaminoalquilo C_{2-20} , alcoxilalquilo, como alcoxilalquilo C_{2-30} , dialquilaminoalquilo, como

- dialquilaminoalquilo C₃₋₃₀, alquilaminoalquilo, como alquilaminoalquilo C₂₋₃₀, R⁵-(OCR⁶R⁷CR⁸R⁹)_n-(OCR⁶R⁷), arilo, heteroarilo, aralquilo, como aralquilo C₇₋₂₀, heteroarilalquilo, como heteroarilalquilo C₄₋₂₀, alquilarilo, como alquilarilo C₇₋₂₀, alquilheteroarilo, como alquilheteroarilo C₄₋₂₀, y Y-(CH₂)_m-NR⁵-(CH₂)_q o conjuntamente -(CH₂)_l-X-(CH₂)_m- o
- 5 R² y R⁴ son conjuntamente -(CH₂)_l-X-(CH₂)_m-,
- R⁵, R¹⁰ son hidrógeno (H), alquilo, como alquilo C₁₋₄, alquilfenilo, como alquilfenilo C₇₋₄₀,
- R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ son hidrógeno (H), metilo o etilo,
- X es CH₂, CHR⁵, oxígeno (O), azufre (S) o NR⁵,
- Y es N(R¹⁰)₂, hidroxilo, alquilaminoalquilo C₂₋₂₀ o dialquilaminoalquilo C₃₋₂₀,
- 10 n es un número entero de 1 a 30 y
- j, k, l, m, q son un número entero de 1 a 4.

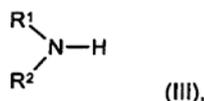
De allí que el método acorde con la invención encuentra aplicación preferiblemente para la producción de una amina I, el cual reaccionan un aldehído y/o una cetona de las fórmulas VI o bien VII

15



con un compuesto de nitrógeno de la fórmula III

20



donde R¹, R², R³ y R⁴ tienen los significados arriba mencionados.

25

Como se desprende de las definiciones para los radicales R² y R⁴, la reacción puede ocurrir también de modo intramolecular en la correspondiente aminocetona o aminoaldehído.

De acuerdo con ello, para la producción de la amina I se reemplaza solamente de modo formal un átomo de hidrógeno del compuesto de nitrógeno III por el radical R⁴(R³)CH- con liberación de un equivalente molar de agua.

30

Los sustituyentes R¹ a R¹⁰, las variables X, Y y los índices j, k, l, m, n y q en los compuestos I, III, VI y VII tienen independientemente unos de otro en los siguientes significados:

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰:

- hidrógeno (H), (R¹ y R² no son ambos simultáneamente H),

R³, R⁴:

35

- alquilo, como alquilo C₁₋₂₀, preferiblemente alquilo C₁₋₁₄, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, ciclopentilmetilo, n-heptilo, iso-heptilo, ciclohexilmetilo, n-octilo, iso-octilo, 2-etilhexilo, n-decilo, 2-n-propilo n-heptilo, n-tridecilo, 2-n-butil-n-nonilo y 3-n-butil-n-nonilo,

40

- hidroxialquilo, como hidroxialquilo C₁₋₂₀, preferiblemente hidroxialquilo C₁₋₈, particularmente preferido hidroxialquilo C₁₋₄, como hidroximetilo, 1-hidroxietilo, 2-hidroxietilo, 1-hidroxi-n-propilo, 2-hidroxi-n-propilo, 3-hidroxi-n-propilo y 1-(hidroximetil)etilo,

45

- aminoalquilo, como aminoalquilo C₁₋₂₀, preferiblemente aminoalquilo C₁₋₈, como aminometilo, 2-aminoetilo, 2-amino-1,1-dimetiletilo, 2-amino-n-propilo, 3-amino-n-propilo, 4-amino-n-butilo, 5-amino-n-pentilo, N-(2-aminoetil)-2-aminoetilo y N-(2-aminoetil)aminometilo,

50

- hidroxialquilaminoalquilo, como hidroxialquilaminoalquilo C₂₋₂₀, preferiblemente hidroxialquilaminoalquilo C₃₋₈, como (2-hidroxietilamino)metilo, 2-(2-hidroxietil-amino)etilo y 3-(2-hidroxietilamino)propilo,

- R⁵-(OCR⁶R⁷CR⁸R⁹)_n-(OCR⁶R⁷), preferiblemente R⁵-(OCHR⁷CHR⁹)_n-(OCR⁶R⁷), particularmente preferido R⁵-(OCH₂CHR⁹)_n-(OCR⁶R⁷),

- alquilaminoalquilo, como alquilaminoalquilo C₂₋₃₀, preferiblemente alquilaminoalquilo C₂₋₂₀, particularmente preferido alquilaminoalquilo C₂₋₈, como metilaminometilo, 2-metilaminoetilo, etilaminometilo, 2-etilaminoetilo y 2-(iso-propilamino) etilo, (R⁵)HN-(CH₂)_q,

55

- Y-(CH₂)_m-NR⁵-(CH₂)_q,

- heteroarilalquilo, como heteroarilalquilo C₄₋₂₀, como pirid-2-il-metilo, furan-2-il-metilo, pirrol-3-il-metilo y imidazol-2-il-metilo,

- alquilheteroarilo, como alquilheteroarilo C₄₋₂₀, como 2-metil-3-piridinilo, 4,5-dimetil-imidazol-2-ilo, 3-metil-2-furanil y 5-metil-2-pirazinilo,

60

- heteroarilo, como 2-piridinilo, 3-piridinilo, 4-piridinilo, pirazinilo, pirrol-3-ilo, imidazol-2-ilo, 2-furanilo y 3-furanilo,

R^1, R^2, R^3, R^4 :

- cicloalquilo, como cicloalquilo C_{3-12} , preferiblemente cicloalquilo C_{3-8} , como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo, particularmente preferido ciclopentilo y ciclohexilo,

- alcoxialquilo, como alcoxialquilo C_{2-30} , preferiblemente alcoxialquilo C_{2-20} , particularmente preferido alcoxialquilo C_{2-8} , como metoximetilo, etoximetilo, n-propoximetilo, iso-propoximetilo, n-butoximetilo, iso-butoximetilo, sec.-butoximetilo, tert.-butoximetilo, 1-metoxi-etilo y 2-metoxietilo, particularmente preferido alcoxialquilo C_{2-4} ,

- dialquilaminoalquilo, como dialquilaminoalquilo C_{3-30} , preferiblemente dialquilaminoalquilo C_{3-20} , particularmente preferido dialquilaminoalquilo C_{3-10} , como N,N-dimetilaminometilo, (N,N-dibutilamino)metilo, 2-(N,N-dimetilamino)etilo, 2-(N,N-dietilamino)etilo, 2-(N,N-dibutilamino)etilo, 2-(N,N-di-n-propilamino)etilo y 2-(N,N-di-isopropilamino) etilo, 3-(N,N-dimetilamino)propilo, $(R^5)_2N-(CH_2)_q$,

- arilo, como fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antrilo, 2-antrilo y 9-antrilo, preferiblemente fenilo, 1-naftilo y 2-naftilo, particularmente preferido fenilo,

- alquilarilo, como alquilarilo C_{7-20} , preferiblemente alquilfenilo C_{7-12} , como 2-metilfenilo, 3-metilfenilo, 4-metilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, 3,5-dimetilfenilo, 2,3,4-trimetilfenilo, 2,3,5-trimetilfenilo, 2,3,6-trimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2-etilfenilo, 3-etilfenilo, 4-etilfenilo, 2-n-propilfenilo, 3-n-propilfenilo y 4-n-propilfenilo,

- aralquilo, como aralquilo C_{7-20} , preferiblemente fenilalquilo C_{7-12} , como bencilo, p-metoxibencilo, 3,4-dimetoxibencilo, 1-fenetilo, 2-fenetilo, 1-fenil-propilo, 2-fenilpropilo, 3-fenil-propilo, 1-fenil-butilo, 2-fenil-butilo, 3-fenil-butilo y 4-fenil-butilo, particularmente preferido bencilo, 1-fenetilo y 2-fenetilo,

- R^3 y R^4 o R^2 y R^4 conjuntamente un grupo $-(CH_2)_l-X-(CH_2)_m-$, como $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_7-$, $-(CH_2)-O-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)-NR^5-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)-CHR^5-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-NR^5-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-CHR^5-(CH_2)_2-$, $-CH_2-O-(CH_2)_3-$, $-CH_2-NR^5-(CH_2)_3-$, $-CH_2-CHR^5-(CH_2)_3-$,

R^1, R^2 :

- alquilo, como alquilo C_{1-20} preferiblemente alquilo C_{1-8} , como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, iso-octilo, 2-etilhexilo, particularmente preferido C_{1-4} -alquilo, o

- R^1 y R^2 conjuntamente un grupo $-(CH_2)_l-X-(CH_2)_k-$, como $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_7-$, $-(CH_2)-O-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)-NR^5-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)-CHR^5-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-NR^5-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-CHR^5-(CH_2)_2-$, $-CH_2-O-(CH_2)_3-$, $-CH_2-NR^5-(CH_2)_3-$, $-CH_2-CHR^5-(CH_2)_3-$,

R^5, R^{10} :

- alquilo, preferiblemente alquilo C_{1-4} , como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y tert.-butilo, preferiblemente metilo y etilo, particularmente preferido metilo,

- alquilfenilo, preferiblemente C_{7-40} -alquilfenilo, como 2-metilfenilo, 3-metilfenilo, 4-metilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, 3,5-dimetilfenilo, 2-, 3-, 4-nonilfenilo, 2-, 3-, 4-decilfenilo, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-dinonilfenilo, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4- y 3,5-didecilfenilo, en particular alquilfenilo C_{7-20} ,

R^6, R^7, R^8, R^9 :

- metilo o etilo, preferiblemente metilo,

X:

- CH_2 , CHR^5 , oxígeno (O), azufre (S) o NR^5 , preferiblemente CH_2 y O

Y:

- $N(R^{10})_2$, preferiblemente NH_2 y $N(CH_3)_2$,

- hidroxilo (OH),

- alquilaminoalquilo C_{2-20} , preferiblemente alquilaminoalquilo C_{2-16} , como metilaminometilo, 2-metilaminoetilo, etilaminometilo, 2-etilaminoetilo y 2-(iso-propilamino)etilo,

- dialquilaminoalquilo C_{3-20} , preferiblemente dialquilaminoalquilo C_{3-16} , como dimetilaminometilo, 2-dimetilaminoalquilo, 2-dietilaminoetilo, 2-(di-n-propilamino)etilo y 2-(di-iso-propilamino)etilo,

j, l:

- un número entero de 1 a 4 (1, 2, 3 o 4), preferiblemente 2 y 3, particularmente preferido 2,

k, m, q:

- un número entero de 1 a 4 (1, 2, 3 o 4), preferiblemente 2, 3 y 4, particularmente preferido 2 y 3,

n:

- un número entero de 1 a 30, preferiblemente un número entero de 1 a 8 (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 o 8), particularmente preferido un número entero de 1 a 6.

Bajo las premisas arriba mencionadas, como cetonas que pueden ser utilizadas en el método acorde con la invención, son adecuadas prácticamente todas las cetonas alifáticas y aromáticas. Las cetonas alifáticas pueden ser de cadena recta, ramificada, cíclicas, las cetonas pueden contener heteroátomos. Además, las cetonas pueden portar sustituyentes o contener grupos funcionales que se comportan de modo inerte bajo las condiciones de la transformación hidrogenante en amina, por ejemplo grupos alcoxi, alquenoiloxi, alquilamino o dialquilamino, o también bajo las condiciones de transformación hidrogenante en amina, dado el caso ser hidrogenados por ejemplo dobles o

triples enlaces CC. Si debieran transformarse cetonas polivalentes en aminas, entonces mediante el control de las condiciones de reacción se obtienen aminocetonas, aminoalcoholes, aminas cíclicas o productos con varios grupos amina.

5 Preferiblemente, por ejemplo se hidrogenan con producción de amina las siguientes cetonas:

10 Acetona, etilmetilcetona, metilvinilcetona, isobutilmetilcetona, butanona, 3-metilbutan-2-ona, dietilcetona, tetralona, acetofenona, propiofenona, p-metilacetofenona, p-metoxi-acetofenona, m-metoxi-acetofenona, 1-acetil-naftalina, 2-acetil-naftalina, 1-fenil-3-butanona, ciclobutanona, ciclopentanona, ciclopentenona, ciclohexanona, ciclohexenona, 2,6-dimetilciclohexanona, cicloheptanona, ciclododecanona, acetilacetona, metilglioxal y benzofenona.

15 Bajo las premisas arriba mencionadas, como aldehídos que pueden ser utilizados en el método acorde con la invención, son adecuados prácticamente todos los aldehídos alifáticos y aromáticos. Los aldehídos alifáticos pueden ser de cadena recta, ramificados o cíclicos, los aldehídos pueden contener heteroátomos. Además, los aldehídos pueden portar sustituyentes o contener grupos funcionales que se comportan de modo inerte bajo las condiciones de la transformación hidrogenante en amina, por ejemplo grupos alcoxi, alqueniiloxi, alquilamino o dialquilamino, o también bajo las condiciones de transformación hidrogenante en amina, dado el caso ser hidrogenados por ejemplo dobles o triples enlaces CC. Si debieran transformarse aldehídos o cetoaldehídos polivalentes en aminas, entonces mediante el control de las condiciones de reacción se obtienen aminoalcoholes, aminas cíclicas o productos con varios grupos amina.

20 Preferiblemente, por ejemplo se hidrogenan con producción de amina los siguientes aldehídos:

25 Formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, n-butiraldehído, isobutiraldehído, pivalinaldehído, n-pentanal, n-hexanal, 2-etilhexanal, 2-metilpentanal, 3-metilpentanal, 4-metilpentanal, glioxal, benzaldehído, p-metoxibenzaldehído, p-metilbenzaldehído, fenilacetaldehído, (p-metoxi-fenil)acetaldehído, (3,4-dimetoxifenil)-acetaldehído, 4-formiltetrahidropirano, 3-formiltetrahidrofurano, 5-formilvaleronitrilo, citronelal, lismeral, acroleína, metacroleína, etilacroleína, citral, crotonaldehído, 3-metoxipropionaldehído, 3-aminopropionaldehído, hidroxipivalinaldehído, dimetilolpropionaldehído, dimetilolbutiraldehído, furfural, glioxal, glutaraldehído así como oligómeros y polímeros hidroformilados, como por ejemplo poliisobuteno hidroformilado (poliisobutenaldehído) u oligómero hidroformilado obtenido mediante metátesis de 1-penteno y ciclopenteno.

35 Como agente de producción de aminas en la producción hidrogenante de amina de aldehídos y/o cetonas en presencia de hidrógeno, pueden emplearse aminas primarias o secundarias, alifáticas o cicloalifáticas o aromáticas.

A partir de di- u oligoaldehídos o bien di- u oligocetonas o bien cetoaldehídos se obtienen mediante producción intramolecular hidrogenante de aminas, aminas cíclicas, como por ejemplo pirrolidina, piperidina, hexametenimina, piperazina y morfolina.

40 Preferiblemente se emplean las aminas primarias o secundarias como agentes de producción de aminas, para la producción de di- o trialquilaminas asimétricas sustituidas, como etildiisopropilamina y etildiciclohexilamina.

45 Por ejemplo se emplean las siguientes mono- y dialquilaminas como agentes de producción de aminas: Metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, n-propilamina, di-n-propilamina, iso-propilamina, di-isopropilamina, dimetilmorfolina, isopropiletilamina, n-butilamina, di-n-butilamina, s-butilamina, di-s-butilamina, iso-butilamina, n-pentilamina, s-pentilamina, iso-pentilamina, n-hexilamina, s-hexilamina, iso-hexilamina, bis(2-etilhexil)amina, ciclohexilamina, anilina, toluidina, piperidina, morfolina y pyrrolidina.

50 Son aminas producidas de modo particularmente preferido por el método acorde con la invención por ejemplo N,N-di(alquilo C₁₋₄)ciclohexilamina (de ciclohexanona y di(alquilo C₁₋₄)-amina), diciclohexilamina (de ciclohexanona y ciclohexilamina), N,N-dimetil-N-propilamina (de n-propanal y dimetilamina), N,N-dimetil-N-isopropilamina (de acetona y DMA), N-etil-N,N-diisopropilamina (de acetaldehído y N,N-diisopropilamina), tris(2-etilhexil)amina (de 2-etilhexanal y bis(2-etilhexil)amina), y cis-4-[3-(4-tert-butilfenil)-2-metilpropil]-2,6-dimetilmorfolina (de lismeral y cis-2,6-dimetilmorfolina).

55 Son métodos acordes con la invención muy particularmente preferidos

60 a) para la producción de N-etil-N,N-diisopropilamina (base de Hünig) mediante reacción de acetaldehído con diisopropilamina, preferiblemente empleando un catalizador de suspensión de Pd/C, donde la reacción es ejecutada preferiblemente a una presión absoluta en el rango de 20 a 100 bar, particularmente 25 a 80 bar, más particularmente 40 a 75 bar, y preferiblemente a una temperatura en el rango de 70 a 170 °C, particularmente 80 a 140 °C, más particularmente 90 a 120 °C, y

b) para la producción de tris(2-etilhexil)amina mediante reacción de 2-etilhexanal con bis(2-etilhexil)amina, preferiblemente empleando un catalizador en suspensión de Pd/C, donde la reacción es ejecutada preferiblemente a una presión absoluta en el rango de 20 a 100 bar, particularmente 25 a 80 bar, más

particularmente 40 a 75 bar, y preferiblemente a una temperatura en el rango de 100 a 170 °C, particularmente 120 a 160 °C.

Todos los datos en ppm en este documento se refieren al peso.

5

Ejemplos

Ensayos de laboratorio para la síntesis de N-etil-N,N-diisopropilamina (EDIPA)

10 Los ensayos de laboratorio fueron ejecutados en autoclave rotatorio de 500 ml de la compañía Büchi. Se colocó diisopropilamina (DIPA) en el autoclave, al cual se había incorporado la respectiva suspensión de catalizador. Se lavó el reactor con nitrógeno. Se aplicó una pequeña presión de hidrógeno y se calentó la mezcla hasta la temperatura de reacción. Después de alcanzar la temperatura de reacción se elevó la presión de hidrógeno hasta la presión de reacción deseada. Con una bomba se añadió el acetaldehído en el transcurso de ensayo dentro de un periodo de 1 a 5 horas, hasta la presión de reacción (en modo de operar de semilote). Se tomaron muestras regularmente del reactor y se analizaron por cromatografía de gases. Se midió la cantidad añadida de aldehído de modo que se alcanzó una conversión en DIPA de por lo menos 95 %, en total resultó un exceso molar de acetaldehído de 20 %. El número de revoluciones del agitador fue de 300 a 1200 rpm. La temperatura de reacción fue de 100 °C, la presión de reacción 25 bar. Como catalizadores se emplearon catalizadores en suspensión soportados de carbono, que contenían paladio con 5 % Pd sobre carbón (contenido de agua aproximadamente 50 %). Se empleó una cantidad específica del catalizador de 0,03 g (catalizador listo 100 %)/g (diisopropilamina), por consiguiente 6 % en peso de catalizador húmedo con agua, referido a la DIPA.

25

La descarga de reacción fue analizada por medio de cromatografía de gases.

Como programa de medición se empleó: columna de separación DB1, longitud 60 m; diámetro interno 0,32 mm; gas de arrastre helio; programa de temperatura: 80 °C, después con 5 °C/minuto hasta 260 °C, seguido de isoterma 10 de minutos a 260 °C.

30

En la tabla 1 se muestran los resultados de los diferentes ensayos (composición de la fase orgánica en porcentaje de superficie en GC). Fue exitosa una recirculación de catalizador realizada varias veces sin apreciable deterioro de la actividad de catálisis (entradas 4 a 6 en la tabla 1).

Tabla 1: ensayos de laboratorio para la síntesis de EDIPA

35

Nr.	Duración de la adición h	Tiempo de reacción h	Etanol %	DIPA %	EDIPA %	Diisopropil-butilamina %	Diisopropil-butanolamina %	Otros %
1	1	4	1,7	0,4	94,9	1,1	1,1	1,9
2	3	6	1,2	1,1	94,6	1,3	1,0	1,8
3	5	8	1,2	0,7	93,4	1,8	1,5	2,9
4	3	6	1,4	1,5	95,2	0,9	0,5	1,0
5*	3	6	0,9	0,1	95,1	1,5	0,8	2,4
6*	3	6	0,7	0,1	95,0	1,7	0,9	2,6

*) Recirculación de catalizador del ensayo Nr. 4

Síntesis técnica de N-etil-N,N-diisopropilamina

40 El ensayo fue ejecutado en un autoclave con agitación. Se colocaron en el reactor 2170 a 4100 kg de diisopropilamina (DIPA), en el cual se habían colocado 140 kg de la suspensión de catalizador soportado de carbono, que contenían paladio con 5 % Pd sobre carbón (contenido aproximado de agua 50 %). Se lavó el reactor con nitrógeno. Se ajustó una pequeña presión de hidrógeno y a continuación se calentó hasta la temperatura de reacción. Una vez se alcanzó la temperatura de reacción, se aumentó la presión de hidrógeno hasta la presión deseada de reacción. En el curso de la reacción se añadió el acetaldehído (1130 a 2233 kg) con una velocidad de dosificación de 120 a 300 kg/h. En el curso del ensayo se determinó el rendimiento de DIPA y se midió la cantidad de aldehído de modo que se alcanzó una conversión de por lo menos 95 %. De allí resultó un exceso molar de aldehído de 20 a 64 %.

45

En la tabla 2 se muestran los resultados de las 13 rondas de reacción (parámetros de reacción y composición de la fase orgánica en porcentaje superficial de GC). Fue exitosa una recirculación de 12 veces del catalizador sin disminución apreciable de la actividad de catálisis.

- 5 Tabla 2: ensayo de operación para la síntesis de EDIPA, parámetros de reacción y composición de la fase orgánica de la descarga de reacción

Nr.	Temperatura °C	Presión bar	Etanol %	DIPA %	EDIPA %	Diisopropilbutilamina %	Diisopropilbutano lamina %	Otros %
1	100	25	8,0	2,1	81,8	3,2	0,9	4,0
2	100	25	1,3	2,8	85,3	6,3	1,3	3,0
3	100	50	0,8	1,9	86,0	6,7	1,1	3,5
4	100	25	0,7	1,2	81,6	11,0	1,5	4,1
5	120	25	0,7	1,7	86,9	7,3	0,7	2,8
6	100	25	0,5	2,6	83,4	9,6	1,0	2,9
7	120	50	0,9	1,9	88,1	6,3	0,6	2,2
8	120	50	1,4	2,0	85,2	7,6	0,5	3,4
9	120	50	1,2	2,9	86,4	6,7	0,5	2,4
10	120	50	1,4	2,5	82,3	9,8	0,5	3,6
11	130	50	1,7	2,9	86,5	6,3	0,3	2,5
12	130	50	1,8	2,0	84,7	7,9	0,3	3,4
13	130	50	1,6	3,0	84,6	7,9	0,3	2,5

- 10 Síntesis técnica de tris(2-etilhexil)amina (Tris-EH)

El ensayo fue realizado en un autoclave con agitación. Se colocaron en un reactor 4000 kg de bis(2-etilhexilamina (Di-EH), en el cual estaban presentes 40 a 150 kg de la suspensión de catalizador soportado de carbono, que contenía paladio con 5 % Pd sobre carbón (contenido aproximado de agua 50 %). Se lavó el reactor con nitrógeno. Se ajustó una pequeña presión de hidrógeno y a continuación se calentó hasta la temperatura de reacción. Una vez se alcanzó la temperatura de reacción, se aumentó la presión de hidrógeno hasta la presión deseada de reacción. A continuación se añadió continuamente el aldehído 2-etilhexanal (2-EH, 2120 a 2320 kg). En el curso del ensayo se determinó el rendimiento en Di-EH y se midió la cantidad de aldehído de modo que se alcanzó una conversión de por lo menos 95 %. De allí resultó un exceso molar de aldehído de 0,1 a 9 %. Como producto secundario predominante se formaron pequeñas cantidades de etilhexanol (E-ol).

- 25 En la tabla 3 se muestran los resultados de las 33 rondas de reacción (parámetros de reacción y composición de la fase orgánica en porcentaje superficial de GC). Después de la 1^a, 3^a, 8^a y 15^a rondas se añadió catalizador fresco al reactor, mediante lo cual se elevó finalmente la cantidad de catalizador a 150 kg. Desde la ronda 16 se realizó una recirculación de 17 veces de catalizador, sin apreciable pérdida de la actividad de catálisis.

ES 2 388 682 T3

Tabla 3: ensayo de operación de tris(2-etilhexil)amina, parámetros de reacción y composición de la fase orgánica de la descarga de reacción

Nr.	Temperatura °C	Presión bar	Tiempo de reacción h	Tri s-EH %	Di-EH %	2-EH %	E-ol %	Cantidad de catalizador kg	Adición de 2-EH kg
1	80	50	52	86,2	2,9	0,8	8,7	40	2120
2	123	50	35	92,1	1,7	0,2	4,9	60	2320
3	127	50	31	92,8	2,0	0,4	5,9	60	2320
4	127	50	17	94,1	1,3	0,5	4,4	80	2120
5	135	50	23	93,7	0,5	3,9	0,6	80	2320
6	135	60	13	88,6	3,0	3,5	3,6	80	2120
7	135	60	19	89,6	3,5	0,8	4,9	80	2120
8	135	60	12	91,0	3,3	1,5	2,5	100	2120
9	135	60	10	91,4	2,3	1,9	3,5	100	2326
10	135	40	12	93,7	1,0	1,6	2,8	100	2320
11	135	40	13	93,5	2,3	1,3	1,8	100	2222
12	135	40	10	92,2	3,2	2,0	1,6	100	2222
13	135	40	11	92,3	3,1	1,8	1,8	100	2222
14	135	40	9	91,7	3,3	2,4	1,6	100	2222
15	135	40	5	93,3	1,5	2,5	1,6	150	2307
16	135	40	5	93,6	2,0	2,0	1,3	150	2228
17	135	30	6	94,3	1,7	1,8	1,1	150	2225
18	135	20	9	95,7	1,4	2,2	0,9	150	2223
19	140	20	6	91,4	3,7	2,6	0,8	150	2224
20	140	40	5	92,7	2,6	2,4	1,2	150	2221
21	140	40	7	94,4	1,0	1,1	2,2	150	2253
22	140	40	5	89,6	4,6	2,2	2,5	150	2220
23	140	40	7	94,5	1,9	1,6	1,1	150	2224
24	140	40	6	93,5	2,1	2,3	1,1	150	2238
25	140	40	5	93,2	2,1	1,3	1,3	150	2222
26	140	40	6	94,2	2,2	1,2	1,1	150	2233
27	140	40	6	92,6	3,2	1,7	1,0	150	2223
28	140	40	14	96,0	0,2	0,4	2,0	150	2226
29	150	60	13	95,6	0,8	0,0	2,7	150	2236
30	150	60	9	94,5	2,7	0,0	1,6	150	2222
31	150	60	11	93,0	2,0	0,0	3,6	150	2222
32	155	60	14	95,8	0,8	0,1	2,3	150	2222
33	155	60	13	95,4	1,4	0,1	1,8	150	2236

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de una amina mediante la reacción de un aldehído y/o cetona con hidrógeno y un compuesto de nitrógeno, elegido de entre el grupo de aminas primarias y secundarias, en presencia de un catalizador heterogéneo **caracterizado porque** la reacción ocurre mediante el empleo de un catalizador en suspensión como catalizador heterogéneo y es ejecutada en modo de operación de semilote, en el cual el compuesto de nitrógeno está presente en el recipiente de reacción como un asociado de reacción y el aldehído y/o la cetona son añadidos en el curso de la reacción como otros asociados de reacción, y en el curso de la reacción dependiendo de la conversión alcanzada del compuesto de nitrógeno, el aldehído y/o la cetona son añadidos por porciones o continuamente a la mezcla de reacción hasta que resulta una conversión del compuesto de nitrógeno de por lo menos 95 %, y el catalizador permanece total o parcialmente en el recipiente de reacción después de la ronda de reacción para un nuevo empleo en la siguiente ronda de reacción y es empleado nuevamente, donde se entiende por "permanencia parcial del catalizador en el recipiente de reacción" que por lo menos 30 % en peso del catalizador empleado originalmente, permanece en el recipiente de reacción después de la ejecución de la reacción y separación de los productos orgánicos de reacción.
2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** después de la ronda de reacción, el catalizador permanece en el recipiente de reacción total o parcialmente junto con la fase acuosa formada o con una parte de la fase acuosa formada, para un nuevo empleo y es empleado nuevamente.
3. Método según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** después de la ronda de reacción el catalizador permanece total o parcialmente en el recipiente de reacción para un nuevo empleo y es empleado nuevamente sin un lavado o regeneración.
4. Método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en el curso de la reacción, dependiendo de la conversión alcanzada de compuesto de nitrógeno, se añaden el aldehído y/o la cetona a la mezcla de reacción por porciones o continuamente hasta que resulta una conversión del compuesto de nitrógeno de por lo menos 96 %.
5. Método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la reacción es ejecutada a una temperatura en el rango de 15 a 180 °C.
6. Método según una de las reivindicaciones precedentes **caracterizado porque** en la reacción se colocan el compuesto de nitrógeno y el catalizador, y el aldehído y/o la cetona son añadidos con una velocidad que es elegida de modo que no se supera la temperatura máxima deseada de reacción.
7. Método según una de las reivindicaciones precedentes **caracterizado porque** el inicio de la reacción ocurre en el siguiente orden:
- se carga el reactor con el compuesto de nitrógeno y el catalizador,
 - se lava el reactor con nitrógeno,
 - se emplea una presión de hidrógeno que es inferior a la posterior presión de reacción
 - se calienta el reactor hasta la temperatura de reacción,
 - se eleva la presión de hidrógeno hasta la presión de reacción,
 - se añaden a la mezcla de reacción el aldehído y/o la cetona, por porciones o de modo continuo.
8. Método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la reacción es ejecutada en la fase líquida.
9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la reacción es ejecutada en la fase líquida o en una fase mixta líquida/gaseosa con por lo menos 50 % en peso de la mezcla de reacción en la fase líquida.
10. Método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la reacción es ejecutada a una presión absoluta (= presión de reacción) en el rango de 1 a 120 bar.
11. Método según una de las reivindicaciones precedentes **caracterizado porque** el aldehído y/o la cetona son empleados en la cantidad molar de 1,0 a 3,5 veces, referido al compuesto de nitrógeno.
12. Método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** los metales catalíticamente activos o los metales catalíticamente activos en sus compuestos en el catalizador en suspensión son elegidos de entre los elementos de los grupos 8 y/o 9 y/o 10 y/o 11 del sistema periódico de elementos (notación IUPAC 1985).
13. Método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el catalizador en suspensión es un catalizador de metal de transición soportado, el cual como metal catalíticamente activo contiene Pd.

14. Método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el catalizador de metal de transición soportado exhibe como soporte carbón activado.
- 5 15. Método según las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el catalizador de metal de transición soportado exhibe como soporte óxido de aluminio.
- 10 16. Método según una de las reivindicaciones precedentes **caracterizado porque** el catalizador en suspensión exhibe un contenido de metal noble en el rango de 0,1 a 25 % en peso (referido a la masa total del catalizador, sin agua).
- 15 17. Método según una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado porque** el catalizador en suspensión exhibe un contenido de metal noble en el rango de 0,5 a 15 % en peso (referido a la masa total del catalizador, sin agua).
- 20 18. Método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el catalizador en suspensión exhibe un contenido de agua en el rango de 1 a 70 % en peso.
- 25 19. Método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el catalizador se emplea en una cantidad tal que la cantidad de catalizador (calculado sin agua), referido a la cantidad de amina primaria o secundaria que va a reaccionar, está en el rango de 0,1 a 20,0 % en peso.
- 30 20. Método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** se ejecuta la reacción sin adición de un promotor o sustancia auxiliar.
- 35 21. Método según una de las reivindicaciones 1 a 20, para la producción de N-etil-N,N-diisopropilamina (base Hünig) mediante reacción de acetaldehído con diisopropilamina.
- 40 22. Método según las reivindicaciones precedentes **caracterizado porque** la reacción es ejecutada empleando un catalizador en suspensión de Pd/C.
- 45 23. Método según una de las dos reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la reacción es ejecutada a una presión absoluta en el rango de 20 a 100 bar y una temperatura en el rango de 70 a 170 °C.
- 50 24. Método según una de las reivindicaciones 1 a 20 para la producción de tris(2-etilhexil)amina mediante reacción de 2-etilhexanal con bis(2-etilhexil)amina.
- 55 25. Método según las reivindicaciones precedentes **caracterizado porque** la reacción es ejecutada empleando un catalizador en suspensión de Pd/C.
26. Método según una de las dos reivindicaciones precedentes **caracterizado porque** la reacción es ejecutada a una presión absoluta en el rango de 20 a 100 bar y una temperatura en el rango de 100 a 170 °C.
27. Método según una de las reivindicaciones 1 a 20 para la producción de cis-4-[3-(4-tert-butilfenil)-2-metilpropil]-2,6-dimetilmorfolina mediante reacción de lismeral con cis-2,6-dimetilmorfolina.
28. Método según una de las reivindicaciones 1 a 20 para la producción de N,N-dimetilciclohexilamina mediante reacción de ciclohexanona con dimetilamina.
29. Método según una de las reivindicaciones 1 a 20 para la producción de N,N-dimetil-N-isopropilamina mediante reacción de acetona con dimetilamina.
30. Método según una de las reivindicaciones 1 a 20 para la producción de dicitlohexilamina mediante reacción de ciclohexanona con ciclohexilamina.
31. Método según una de las reivindicaciones 1 a 20 para la producción de N,N-dimetil-N-n-propilamina mediante reacción de propanal con dimetilamina.