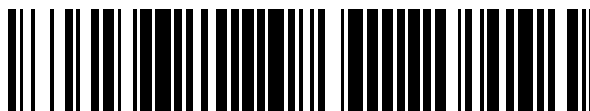


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 657**

51 Int. Cl.:
C07C 51/235 (2006.01)
C07C 227/02 (2006.01)
C07C 229/16 (2006.01)
C07F 9/38 (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01)
B01J 37/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **01931131 .5**
96 Fecha de presentación: **11.04.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1272451**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.01.2003**

54 Título: **Procedimiento y catalizador de deshidrogenación de alcoholes primarios para producir sales de ácido carboxílico**

30 Prioridad:
11.04.2000 US 547373

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.11.2012

73 Titular/es:
MONSANTO TECHNOLOGY LLC (100.0%)
800 NORTH LINDBERGH BOULEVARD
ST. LOUIS, MISSOURI 63167, US

72 Inventor/es:
MORGENSTERN, DAVID, A.;
ARHANCET, JUAN, P.;
BERK, HOWARD, C.;
MOENCH, WILLIAM, L., JR. y
PETERSON, JAMES, C.

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 390 657 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

Procedimiento y catalizador de deshidrogenación de alcoholes primarios para producir sales de ácido carboxílico

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere en general a un procedimiento novedoso para producir una sal de ácido carboxílico. Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la deshidrogenación de un alcohol primario (especialmente un aminoalcohol, tal como dietanolamina) para producir una sal de ácido carboxílico (tal como la sal disódica del ácido iminoacético) usando un catalizador que contiene cobre o que contiene plata que también contiene otros metales que proporcionan las características deseables, tales como la durabilidad. La presente invención también se refiere en general a nuevos catalizadores que contienen cobre y que contienen plata que se pueden usar en dicho procedimiento, y a procedimientos para producir tales catalizadores.

Antecedentes de la invención

15 Las sales de ácido carboxílico son útiles en diversas aplicaciones. Por ejemplo, las sales del ácido iminodiacético se pueden fosfonometilizar para formar el ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ("PMIDA"), que, a su vez, se puede oxidar para formar N-(fosfonometil)glicina (conocida en la industria química agrícola como "glifosato"). Véase, por ejemplo, Gentilcore, Patente de los Estados Unidos de América N° 4.775.498 (que desvela un procedimiento para la fosfonometilación de una sal de ácido iminodiacético); Ebner, y col., documento PCT/US99/03402 (que desvela un procedimiento para la oxidación de PMIDA). Las sales del ácido nitrilotriacético, por ejemplo, son agentes quelantes excelentes, y por consiguiente se pueden usar como formadores de detergentes, agentes para el ablandamiento del agua, adyudantes de lavado, auxiliares de teñido, agentes de revestimiento de papel, inhibidores de incrustaciones, y agentes para la prevención de la degeneración del jabón. Y muchas sales del ácido carboxílico (por ejemplo, sales de glicina, sales de ácido iminodiacético, etcétera) también se pueden neutralizar a sus correspondientes ácidos y después se usan, por ejemplo, como agentes quelantes; en preparaciones alimenticias; y como materias primas para producir productos farmacéuticos, productos químicos agrícolas, y pesticidas. Véase, por ejemplo, Franz, y col., Glyphosate: A Unique Global Herbicide (ACS Monograph 189, 1997) en las páginas 234-41 (que describen el uso de la glicina y de los compuestos de ácido iminodiacético como materias primas para formar N-(fosfonometil)glicina).

20 Desde hace tiempo se sabe que se puede preparar una sal de ácido carboxílico a partir de un alcohol primario por deshidrogenación del alcohol usando un catalizador que contiene cobre o que contiene plata. En 1945, Chitwood informó por primera vez de la formación de una sal de ácido carboxílico (específicamente, la sal potásica de glicina) por oxidación de un alcohol primario (específicamente, metanolamina) en un medio alcalino (específicamente, en una mezcla que contiene hidróxido potásico) usando un catalizador que contiene cobre (específicamente, cobre metálico u óxido cúprico, que, según se informa, se redujo a cobre metálico en las condiciones de reacción) o un catalizador que contiene plata (específicamente, plata metálica u óxido de plata, que, según se informa, se redujo a plata metálica en las condiciones de reacción). Véase Chitwood, Patente de los Estados Unidos de América N° 2.384.817. Chitwood informó, sin embargo, que los compuestos que contienen cobre presentan desventajas para esta reacción porque el cobre se coagula con el tiempo, provocando de este modo que los compuestos que contienen cobre tengan una corta duración de la actividad catalítica máxima. Chitwood también informó que los compuestos que contienen plata tienen una actividad relativamente baja (el óxido de plata, también según se informa, se coagula con el tiempo).

30 En 1988, Goto y col. informaron de la formación de una sal de ácido carboxílico por la oxidación de un compuesto de etanolamina en una solución alcalina (específicamente, una solución acuosa que contiene el hidróxido de un metal alcalino o de un metal alcalinotérreo) usando cobre Raney. Véase Goto y col., Patente de los Estados Unidos de América N° 4.782.183. Goto y col. informaron de selectividades de al menos el 94,8% al deshidrogenar metanolamina, dietanolamina, y trietanolamina para formar sales de glicina, de ácido iminodiacético, y de ácido nitrilotriacético, respectivamente. El cobre Raney, sin embargo, presenta desventajas porque, (como los compuestos que contienen cobre de Chitwood), el cobre Raney se desactiva con el tiempo. Véase, por ejemplo, Franczyk, U Patente de los Estados Unidos de América N° 5.292.936, en la Tabla 1 (que muestra el tiempo de reacción para que el cobre Raney aumente de 4 a 8 horas durante más de 9 ciclos).

35 Se ha informado de diversos avances que tratan de la inestabilidad de los catalizadores que contienen cobre cuando se usan para deshidrogenar alcoholes primarios. Aunque estos avances han hecho más viable comercialmente el uso de los catalizadores de cobre, sus resultados todavía no son totalmente satisfactorios.

40 Franczyk, por ejemplo, informa que los catalizadores que contienen cobre (en particular el cobre Raney) se pueden estabilizar usando tal catalizador que también contiene de 50 a 10000 partes por millón de uno o más de otros metales diversos seleccionados del grupo que consiste en cromo, titanio, niobio, tántalo, zirconio, vanadio, molibdeno, tungsteno, cobalto, níquel, bismuto, estaño, antimonio, plomo, y germanio, siendo los metales más preferentes vanadio, cromo, y molibdeno. Véanse Franczyk, Patentes de los Estados Unidos de América N° 5.292.936; N° 5.367.112; y N° 5.739.390. Aunque tales metales tienden a impartir un efecto estabilizador a un catalizador de cobre, este efecto, a menudo, disminuye con el tiempo. Véanse, por ejemplo, las patentes de Franczyk, en la Tabla 2 (que muestra la disminución del tiempo de reacción de 5,8 horas a 8,0 horas durante más de

25 ciclos) y la Tabla 4 (que muestra la disminución del tiempo de reacción de 3,1 a 5,5 horas durante más de 12 ciclos). Esta disminución se debe, al menos en parte, al hecho de que tales metales tienden a lixiviarse con el tiempo mientras que se usa el catalizador, en particular cuando el alcohol primario o el producto de deshidrogenación es un agente quelante (por ejemplo, una sal de ácido iminodiacético).

- 5 Ebner y col. informan del uso de un catalizador que comprende cobre soportado sobre un soporte resistente a los álcalis (en particular un soporte de carbono) para deshidrogenar alcoholes primarios para producir sales del ácido carboxílico. Véase Ebner y col., Patente de los Estados Unidos de América N° 5.627.125. Este catalizador también comprende aproximadamente del 0,05 a aproximadamente el 10% en peso de un metal noble para fijar y dispersar el cobre al soporte. Aunque Ebner y col. informan de tiempos de reacción más cortos con su catalizador con respecto a los catalizadores que contienen cobre desvelados previamente, su catalizador es caro debido a la necesidad del metal noble para fijar el cobre al soporte. Además, el volumen añadido de catalizador de Ebner y col. debido al soporte de carbono puede facilitar, en algunos casos, el manejo de un catalizador engorroso, reduciendo en consecuencia el rendimiento. Adicionalmente, el catalizador de Ebner y col. a menudo pierde la actividad con el tiempo con el uso (aunque la tasa de desactivación a menudo es menor que la tasa de desactivación de los catalizadores de Franczyk). Véanse, por ejemplo, Ebner y col., en la Tabla 1 (que muestra el aumento del tiempo de reacción de 103 a 150 minutos durante más de 9 ciclos) y en la Tabla 2 (que muestra el aumento del tiempo de reacción de 61 a 155 minutos durante más de 8 ciclos). Al igual que con los catalizadores de Franczyk, este problema en particular tiende a surgir cuando el alcohol primario o el producto de la sal de deshidrogenación es un agente quelante.
- 10
- 15
- 20 Otros catalizadores informados que contienen cobre contienen un soporte que no es carbono, tal como, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, y similares. Véase, por ejemplo, Akzo Nobel, el documento WO 98/13140 (que desvela un catalizador que consiste en cobre sobre ZrO₂). Estos soportes, sin embargo, tienden a ser vulnerables al desgaste en las condiciones de reacción normalmente presentes cuando se deshidrogena un alcohol primario, y por lo tanto son normalmente menos adecuados que los soportes de carbono de Ebner y col. Esta vulnerabilidad al desgaste tiende a provocar también que estos soportes presenten malas características de filtración.
- 25

También se ha informado del uso de catalizadores que contienen cobre y que contienen plata en otros tipos de reacciones de oxidación. Los solicitantes, sin embargo, no son conscientes de ninguna divulgación que trate los problemas asociados a los catalizadores que contienen cobre o que contienen plata en los procedimientos que implican la deshidrogenación de los alcoholes primarios para formar sales del ácido carboxílico.

- 30 Bournonville y col. informan de la formación de una cetona por deshidrogenación de un alcohol secundario usando un catalizador de níquel Raney que contiene del 0,1 al 10% en peso de cobre, plata, oro, estaño, plomo, cinc, cadmio, indio, o germanio. Véase Bournonville y col., Patente de los Estados Unidos de América N° 4.380.673. Esta reacción, sin embargo, no forma una sal de ácido carboxílico - la formación de una sal de ácido carboxílico requeriría adicionalmente la escisión de un grupo alquilo del grupo carbonilo y la unión posterior de una sal hidroxil al grupo carbonilo. Además, Bournonville y col. informan que su reacción está catalizada por el níquel Raney, y que la función del metal adicional (por ejemplo, cobre o plata) es la supresión de las reacciones secundarias de hidrogenólisis. Véase Bournonville y col., col. 3, líneas 45-47. Ésto está en contraste con las reacciones de deshidrogenación de alcoholes primarios que usan catalizadores de cobre, tal como el cobre Raney, en las que la actividad catalítica la proporcionan principalmente los átomos de cobre cercanos a la superficie del catalizador.
- 35
- 40 Yamachika y col. informan de la formación de benzaldehídos por reducción de benzonitrilos en presencia de un ácido y de un catalizador de níquel Raney que se ha tratado previamente con una solución de sal de cobre. Véase Yamachika y col., Patente de los Estados Unidos de América N° 4.500.721. Yamachika y col. desvelan que las condiciones del tratamiento previo del catalizador deberían ser suficientes para formar un catalizador que contenga del 5 al 80% (más preferentemente del 10 al 60%) en peso de cobre. Yamachika y col. informan que la presencia de cobre aumenta el rendimiento de los benzaldehídos durante la reacción. Esta reacción, sin embargo, se lleva a cabo en un medio ácido, y no está dirigida a la deshidrogenación de los alcoholes primarios (u otros alcoholes cualquiera), y no forma sales de ácido carboxílico.
- 45

De este modo, aunque se han informado avances positivos para la conversión de un alcohol primario en una sal de ácido carboxílico usando un catalizador que contiene cobre, sigue existiendo una necesidad de un procedimiento de fase líquida más económico que usa un catalizador con una superficie elevada, con actividad elevada, y que presente estabilidad (es decir, mantengz su actividad) en el tiempo con el uso. Esta necesidad en particular existe cuando el sustrato de alcohol primario y/o el producto de sal de ácido carboxílico es un agente quelante (por ejemplo, una sal de ácido iminodiacético).

50

- También puede ser útil el hidrógeno producido por la deshidrogenación de los alcoholes primarios, en particular en la producción de células de combustible. Por ejemplo, W.H. Cheng, en Acc. Chem. Rev., vol. 32, 685-91 (1999), describe la conversión de alcoholes primarios tales como metanol en hidrógeno como una fuente segura y fácilmente transportable de las células de combustible de hidrógeno para una diversidad de aplicaciones, especialmente en las aplicaciones de automoción. De este modo, el procedimiento en fase líquida más económico de la presente invención para la deshidrogenación de alcoholes primarios también se puede dirigir a una producción más económica de hidrógeno a partir de alcoholes primarios.
- 55
- 60

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento en fase líquida novedoso y mejorado para la deshidrogenación de alcoholes primarios para formar sales de ácidos carboxílicos. En particular, la presente invención proporciona un procedimiento de deshidrogenación que puede usar un catalizador económicamente ventajoso (por ejemplo, un catalizador que no necesita la presencia de metales preciosos caros). La presente invención también proporciona un procedimiento de deshidrogenación que usa un catalizador que tiene un área superficial elevada (por ejemplo, al menos aproximadamente 20 m²/g, y más típicamente al menos aproximadamente 35 m²/g). La presente invención adicionalmente proporciona un procedimiento de deshidrogenación que usa un catalizador que mantiene su actividad, incluso en un líquido alcalino agitado mecánicamente que contiene uno o más agentes quelantes (es decir, las condiciones de reacción en las que tradicionalmente ha sido más pronunciada la desactivación del catalizador de cobre). La presente invención proporciona adicionalmente un procedimiento de deshidrogenación que puede usar un catalizador que contiene cobre que tiene menor volumen por unidad de área superficial de cobre que los catalizadores tradicionales que contienen cobre soportado sobre carbono.

En resumen, por lo tanto, la presente invención se dirige a un procedimiento para producir una sal de un ácido carboxílico. Este procedimiento comprende poner en contacto de un catalizador de deshidrogenación con una mezcla alcalina que comprende un alcohol primario.

Más específicamente, la presente invención se dirige a un procedimiento para la preparación de una sal de ácido carboxílico por deshidrogenación de un alcohol primario, procedimiento que comprende:

poner en contacto de una mezcla alcalina que comprende dicho alcohol primario con un catalizador de deshidrogenación, y dicho catalizador comprende una fase activa que contiene cobre en la superficie del mismo y una estructura de soporte que es resistente a la deformación en las condiciones de la reacción de deshidrogenación, y en el que dicha estructura de soporte comprende un material no quebradizo que tiene un límite elástico de al menos 100 MPa, y

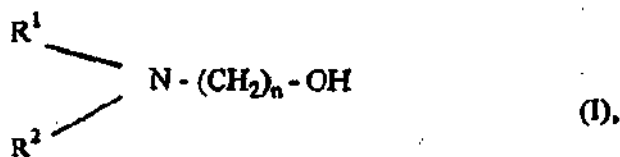
en el que dicha estructura de soporte comprende un metal que contienen al menos un 10% en peso de metal que no es cobre, y

en el que dicho soporte metálico comprende al menos un 10% en peso de un metal que no es cobre seleccionado del grupo que consiste en níquel y cobalto, y

en el que dicho catalizador comprende un soporte de esponja metálica que tiene depositado sobre él un estrato externo que contiene cobre.

De acuerdo con una realización preferida, el catalizador comprende un catalizador de partículas.

Preferentemente, el alcohol primario comprende un compuesto que corresponde con la fórmula:



en la que n es un número entero que oscila de 2 a 20; y R¹ y R² son independientemente hidrógeno, hidrocarbilo, o hidrocarbilo sustituido.

De forma ventajosa, la sal de ácido carboxílico comprende una sal de metal alcalino de (a) ácido iminodiacético, (b) glicina, o (c) una N-alquil-glicina.

El procedimiento de la presente invención adicionalmente comprende preferentemente la fosfonometilación de dicha sal de ácido carboxílico para formar ácido N-(fosfonometil)iminodiacético o una sal del mismo. Después puede comprender adicionalmente la oxidación de dicho ácido N-(fosfonometil)iminodiacético a N-(fosfoetil)glicina o una sal de la misma.

De acuerdo con una realización preferente del procedimiento de la presente invención, la esponja metálica comprende del 2% al 30% en peso de cobre y el contenido de cobre de dicha fase activa supera el contenido de cobre de dicho soporte metálico.

De acuerdo con otra realización preferente, el procedimiento de la presente invención usa un catalizador que comprende un estrato superficial que comprende dicha fase activa, conteniendo dicho estrato superficial entre 0,005 y 0,5 g de cobre por gramo de dicha estructura de soporte.

El catalizador de la presente invención comprende una fase activa que contiene cobre en la superficie de la misma y una estructura de soporte que es resistente a la deformación básica en las condiciones de la reacción de deshidrogenación.

5 De acuerdo con la presente invención, la composición del catalizador comprende una esponja metálica que comprende una fase activa que contiene cobre en la superficie de la misma y una estructura de soporte que contiene al menos un 50% en peso de un metal que no es cobre seleccionado del grupo que consiste en níquel y cobalto, y del 2% al 30% en peso de cobre, en la que dicha estructura de soporte comprende un material no quebradizo que tiene un límite elástico de al menos 100 MPa, en la que dicho catalizador comprende un soporte de esponja metálica que tiene depositado sobre él un estrato externo que contiene cobre.

10 En una realización preferente, la estructura del soporte metálico comprende al menos un 50% de níquel.

En una realización preferente, la estructura del soporte metálico comprende al menos un 50% de cobalto.

15 En una realización, el catalizador comprende una esponja metálica que comprende al menos un 15% en peso de metal que no es cobre, y al menos aproximadamente un 10% en peso de cobre. En una realización particularmente preferente, el catalizador de deshidrogenación comprende adicionalmente menos de aproximadamente un 1% en peso de óxido metálico. En aún otra realización particularmente preferente, el catalizador de deshidrogenación comprende una cantidad superior a aproximadamente un 1% en peso de níquel, estaño, cromo, tungsteno, titanio, niobio, tántalo, vanadio, molibdeno, manganeso, bismuto, antimonio, plomo, germanio, o una combinación de los mismos.

20 En otra realización, el catalizador comprende (i) una esponja metálica; (ii) al menos aproximadamente un 70% en peso de metal, y menos de aproximadamente un 1% en peso de óxido metálico; o (iii) al menos aproximadamente un 70% en peso de metal, y más de aproximadamente un 1% en peso de níquel, estaño, cromo, tungsteno, titanio, niobio, tántalo, vanadio, molibdeno, manganeso, bismuto, antimonio, plomo, germanio, o una combinación de los mismos. En esta realización se puede identificar el catalizador en el que se puede conseguir un consumo de referencia de al menos un 75% de un sustrato de dietanolamina dentro de un periodo de tiempo de aproximadamente 3 horas a una presión máxima constante cuando dicho catalizador se pone en contacto con una mezcla alcalina que contiene dicho sustrato para formar la sal disódica del ácido iminodiacético y H₂ en las siguientes condiciones de referencia: (i) inicialmente, la mezcla alcalina consiste en 0,36 moles de dietanolamina, 0,77 moles de NaOH, y 70 gramos de agua; (ii) el peso del catalizador puesto en contacto con la mezcla alcalina es igual al 5% del peso de la mezcla alcalina; (iii) la deshidrogenación de la dietanolamina se lleva a cabo un reactor que tiene un espacio de cabeza de no más de 4 litros, y que inicialmente contiene una atmósfera de N₂ a la presión atmosférica; (iv) tanto el catalizador como la mezcla alcalina están a 150 °C cuando se ponen en contacto, y se mantienen a 150 °C durante dicha deshidrogenación de la dietanolamina; y (v) se permite que la presión del reactor aumente de manera autógena desde la presión atmosférica al comienzo de la reacción hasta una presión constante máxima de 1 MPa, tras lo cual el reactor se ventila continuamente para mantener dicha presión constante máxima de 1 MPa. Aquí, "el periodo de tiempo a presión máxima constante" es el periodo entre el momento en el que la presión alcanza primero 1 MPa y el momento posterior en el que la evolución de H₂ a partir de la reacción ha disminuido primero hasta 0,3 l/h. También, el "consumo de referencia" del sustrato de dietanolamina es el consumo total medido al final dicho periodo de tiempo de presión constante máxima.

40 En una realización particularmente preferente, la presente invención está dirigida a un procedimiento para producir una sal disódica del ácido iminodiacético. El procedimiento comprende la puesta en contacto de un catalizador de deshidrogenación con una mezcla acuosa que comprende un hidróxido de metal alcalino y dietanolamina. El catalizador comprende una fase activa que contiene cobre en la superficie de un soporte metálico. El soporte metálico comprende al menos aproximadamente un 50% en peso de un metal que no es cobre seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobalto, hierro y estaño, o una combinación de los mismos.

45 La presente invención también proporciona un catalizador novedoso y mejorado que contiene cobre y que se puede usar, por ejemplo, en las reacciones de oxidación en fase líquida, en particular en las reacciones de deshidrogenación en fase líquida que convierten los alcoholes primarios en sales de ácido carboxílico. Más específicamente, la presente invención proporciona un catalizador que contiene cobre que es económicamente ventajoso porque, por ejemplo, no requiere la presencia de metales preciosos caros. La presente invención también proporciona un catalizador que tiene un área superficial elevada. La presente invención adicionalmente proporciona un catalizador que mantiene su actividad con el uso en el tiempo, incluso en un líquido alcalino agitado mecánicamente que contiene uno o más agentes quelantes. La presente invención proporciona adicionalmente un catalizador que contiene cobre que tiene menor volumen por unidad de área superficial de cobre que los catalizadores tradicionales que comprenden cobre soportado sobre carbono, que es por lo tanto más fácil de filtrar.

55 La presente invención a un proporciona adicionalmente un catalizador que contiene cobre que tiene mayor resistencia al desgaste que los catalizadores tradicionales que comprenden cobre o que comprenden cobre sobre soportes de carbono.

Por lo tanto, de forma breve, la presente invención se dirige a un catalizador de oxidación que contiene cobre (el término "oxidación" incluye, pero no se limita a, las reacciones de deshidrogenación). En una realización, el

catalizador de oxidación comprende una fase activa que contiene cobre en la superficie de la misma y una estructura de soporte que es resistente a la deformación básica en condiciones alcalinas o de quelación.

5 En otra realización, el catalizador de oxidación comprende una esponja metálica que comprende una fase activa que contiene cobre en la superficie de la misma y una estructura de soporte. La estructura de soporte contiene al menos aproximadamente un 10% en peso de un metal que no es cobre.

10 En otra realización, el catalizador de oxidación comprende una esponja metálica que comprende una fase activa que contiene cobre en la superficie de la misma y una estructura de soporte. El catalizador se caracteriza porque se produce en un procedimiento que comprende el depósito de una fase activa que contiene cobre en la superficie de una esponja metálica que comprende una estructura de soporte que contiene al menos aproximadamente un 60% en peso de metal que no es cobre y de aproximadamente un 2% a aproximadamente un 30% en peso de cobre.

15 En otra realización, el catalizador de oxidación comprende un soporte metálico (preferentemente un soporte de esponja metálica) recubierto con cobre. El soporte comprende al menos aproximadamente un 10% en peso de metal que no es cobre y de aproximadamente un 2% a aproximadamente un 30% en peso de cobre. El recubrimiento que contiene cobre comprende de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,5 gramos de cobre por gramo de dicho soporte metálico.

El procedimiento para producir un catalizador que contiene cobre comprende el depósito de una fase activa que contiene cobre sobre una superficie de esponja metálica que comprende al menos aproximadamente un 60% en peso de metal que no es cobre y de aproximadamente un 2% a aproximadamente un 30% de cobre.

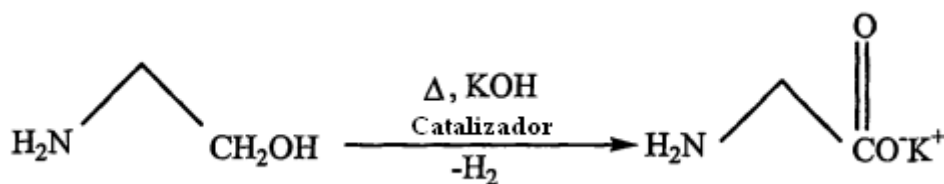
20 En otra realización, este procedimiento comprende el depósito de un estrato que contiene cobre en una superficie de un soporte metálico en el que el soporte metálico comprende al menos aproximadamente un 10% en peso de metal que no es cobre y el estrato que contiene cobre comprende de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,5 gramos de cobre por gramo de dicho soporte metálico.

Otros objetos y características de la presente invención serán obvios en parte y en parte se indicarán en lo sucesivo en el presente documento.

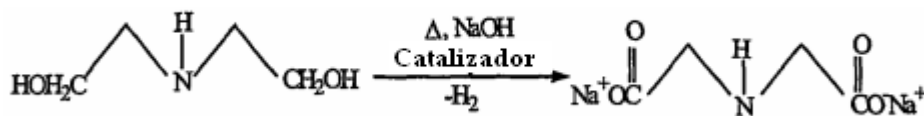
25 **Descripción de las realizaciones preferentes**

El procedimiento de la presente invención generalmente se puede usar para convertir cualquier alcohol primario en una sal de ácido carboxílico. Como se usa en el presente documento, un "alcohol primario" es cualquier alcohol que comprende un grupo hidroxilo unido a un carbono que está unido a dos átomos de hidrógeno, es decir, R-CH₂OH.

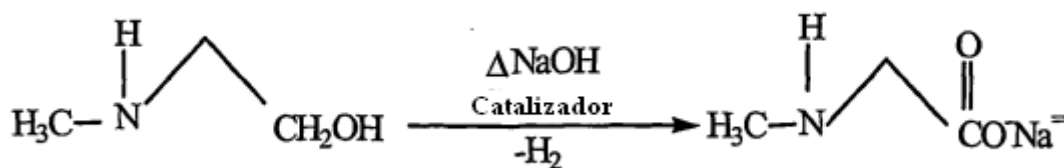
30 Este procedimiento deshidrogena un alcohol primario para producir tanto una sal de ácido carboxílico como gas hidrógeno. Típicamente, esta reacción se lleva a cabo en una zona de reacción calentada que contiene el alcohol primario, una base, y un catalizador que contiene cobre o que contiene plata. Un ejemplo de esta reacción es la deshidrogenación de metanolamina en una zona de reacción calentada que contiene KOH para formar gas hidrógeno y la sal potásica de glicina:



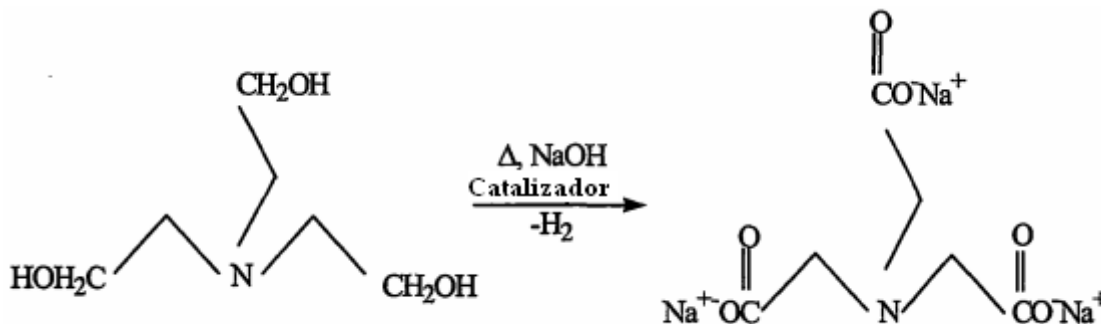
35 Otro ejemplo de esta reacción es la deshidrogenación de dietanolamina (a veces descrita en la técnica como "DEA") en una zona de reacción calentada que contiene NaOH para formar gas hidrógeno y la sal disódica del ácido iminodiacético (a veces descrito en la técnica como "DSIDA"):



40 Un ejemplo adicional es la deshidrogenación de una N-alquilo-metanolamina para formar una sal de una N-alquil-glicina. El grupo alquilo podría ser, por ejemplo, metilo (-CH₃). En ese caso, el producto de deshidrogenación sería una sal de N-metil-glicina (es decir, una sal de sarcosina):



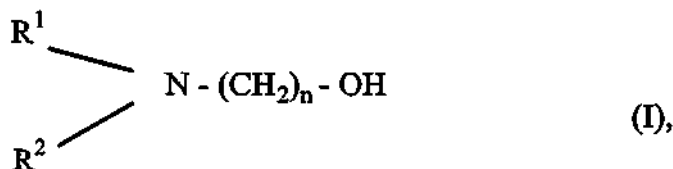
Un ejemplo adicional es la deshidrogenación de trietanolamina para formar una sal del ácido nitrilotriacético:



A. Sustrato de Alcohol Primario Preferente

- 5 Este procedimiento es particularmente útil para los alcoholes primarios que contienen grupos amino u otros grupos funcionales que son reactivos y susceptibles a las reacciones secundarias. En particular, los β -aminoalcoholes son susceptibles a la deshidrogenación del enlace C-N y a la posterior desalquilación, llegando, por consiguiente, a la formación de productos secundarios típicamente indeseables.

- 10 En una realización de la presente invención, el alcohol primario es una alcanolamina (*es decir*, un compuesto en el que el nitrógeno de un grupo funcional amino está unido directamente al carbono de un alquil alcohol). En esta realización, el alcohol primario preferentemente tiene la fórmula (I):



en la que n es un número entero que oscila de 2 a 20; y R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno, hidrocarbilo, o hidrocarbilo sustituido.

- 15 Un hidrocarbilo puede ser cualquier grupo que conste exclusivamente de carbono y de hidrógeno. El hidrocarbilo puede estar ramificado o sin ramificar, puede ser saturado o insaturado, y puede comprender uno o más anillos. Los grupos hidrocarbilo adecuados incluyen alquilo, alquenilo, alquinilo, y grupos arilo. También incluyen alquilo, alquenilo, alquinilo, y grupos arilo sustituido con otros grupos hidrocarbilo alifático o cíclico, tales como alquilarilo, alquenilarilo, y alquinilarilo.

- 20 Un hidrocarbilo sustituido puede ser cualquier hidrocarbilo en el que al menos un átomo de hidrógeno haya sido sustituido con un átomo distinto de hidrógeno o un grupo de átomos que contienen al menos un átomo distinto de hidrógeno. Por ejemplo, el átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un átomo de halógeno, tal como un átomo de cloro o de flúor. El átomo de hidrógeno alternativamente puede estar sustituido con un átomo de oxígeno o un grupo que contiene un átomo de oxígeno para formar, por ejemplo, un grupo hidroxilo, un éter, un éster, un anhídrido, un aldehído, una cetona, o un ácido carboxílico. El átomo de hidrógeno también puede estar sustituido con un grupo que contiene un átomo de nitrógeno para formar, por ejemplo, una amida o un grupo nitro. Además, el átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un grupo que contiene un átomo de azufre para formar, por ejemplo, $-\text{SO}_3\text{H}$.

- 30 Típicamente, R^1 y R^2 son independientemente: hidrógeno; $-(\text{CH}_2)_x-(\text{CH}_3)_m$, siendo x un número entero que oscila de 0 a aproximadamente 19 (particularmente de 1 a 6, e incluso más particularmente 1), siendo m 1 ó 2; $-(\text{CH}_2)_y-\text{OH}$, siendo y un número entero que oscila de 1 a aproximadamente 20 (especialmente de 2 a 6); $(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$, siendo z un número entero que oscila de 1 a aproximadamente 19 (especialmente de 1 a 5); o fosfometilo.

En algunas realizaciones preferentes, R^1 y R^2 son ambos hidrógeno (es decir, el grupo funcional amino mostrado en la fórmula (I) es una amina primaria). Un ejemplo de tal alcohol es metanolamina.

En otras realizaciones preferentes, R^1 es hidrógeno y R^2 es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido (es decir, el grupo funcional amino mostrado en la fórmula (I) es una amina secundaria). Los ejemplos de alcoholes primarios en los que R^2 es hidrocarbilo incluyen N-metiletanolamina, N-etiletanolamina, N-isopropiletanolamina, N-butiletanolamina, y N-noniletanolamina. Los ejemplos de alcoholes primarios en los que R^2 es un hidrocarbilo sustituido incluyen los alcoholes primarios en los que R^2 es $-(CH_2)_y-OH$ e y es un número entero que oscila de 1 a aproximadamente 20 (más preferentemente de 1 a 6). Un ejemplo de tal alcohol es dietanolamina. Otros ejemplos de alcoholes primarios en los que R^2 es un hidrocarbilo sustituido incluyen N-(2-aminoetil)etanolamina, N-(3-aminopropil)etanolamina, N-(carboximetil)etanolamina, y N-(fosfometil)etanolamina. Por ejemplo, se pueden preparar las etanolaminas N-sustituidas usando los diversos procedimientos conocidos la técnica. Por ejemplo, se puede condensar una cetona con metanolamina en presencia de H_2 , un disolvente, y un catalizador de metal noble. Esta reacción se describe en, por ejemplo, Cope, A.C. y Hancock, E.M. J. Am. Chem. Soc., 64, 1503-6 (1942). También se pueden preparar las etanolaminas N-sustituidas por combinación de una amina monosustituida (tal como metilamina) y óxido de etileno para formar la etanolamina monosustituida. Esta reacción se describe, por ejemplo, por Y. Yoshida en la Solicitud de Patentes Japonesa Nº 95-141575.

En otras realizaciones preferentes, tanto R^1 como R^2 son independientemente hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido (es decir, el grupo mas funcional amino mostrado en la fórmula (I) es una amina terciaria). Los ejemplos de alcoholes primarios en los que R^1 y R^2 son independientemente hidrocarbilo incluyen N,N-dietiletanolamina, N,N-dietiletanolamina, y N,N-dibutiletiletanolamina. Los ejemplos de alcoholes primarios en los que R^1 es hidrocarbilo y R^2 es hidrocarbilo sustituido incluyen los alcoholes primarios en los que R^2 es $-(CH_2)_y-OH$ e y es un número entero que oscila de 1 a aproximadamente 20 (más preferentemente de 1 a 6). Tales alcoholes incluyen, por ejemplo, N-metildietanolamina, N-etildietanolamina, N-isopropildietanolamina, y N-butildietanolamina. Otros ejemplos de alcoholes primarios en los que R^1 es hidrocarbilo y R^2 es hidrocarbilo sustituido incluyen N-etil,N-(2-aminoetil)etanolamina; N-etil,N-(2-aminoetil)etanolamina; y N-metil,N-(3-aminopropil)etanolamina. Los ejemplos de alcoholes primarios en los que R^1 y R^2 son independientemente hidrocarbilo sustituido incluyen los alcoholes primarios en los que R^1 y R^2 son independientemente $-(CH_2)_y-OH$ e y es un número entero que oscila de 1 a aproximadamente 20 (más preferentemente de 1 a 6). Un ejemplo de tales alcoholes es trietanolamina. Otros ejemplos de alcoholes primarios en los que in R^1 y R^2 son independientemente hidrocarbilo sustituido incluyen tetra(2-hidroxietil)etilendiamina y N-(fosfometil),N-(carboximetil)etanolamina.

B. Catalizador

Se ha descubierto de acuerdo con la presente invención que al menos una de las razones por la que muchos de los catalizadores tradicionales que contienen cobre se desactivan con el tiempo (en particular los catalizadores de esponja de cobre, tales como los descritos por Goto y col. en la Patente de los Estados Unidos de América Nº 4.782.183) es porque el cobre es blando. Más específicamente, mientras tales catalizadores se usan, sus superficies tienden a deformarse y a perder área superficial y las partículas de catalizadores en sí mismas tienden a aglomerarse (esta aglomeración, a su vez, reduce el acceso de los reactivos a los sitios activos del catalizador). Estos efectos son particularmente pronunciados cuando se usan los catalizadores tradicionales en un reactor de tanque agitado (o sometido a agitación mecánica de otra forma). Tanto la pérdida de área superficial como la aglomeración de las partículas de catalizador reducen el área superficial del catalizador, reduciendo de ese modo la actividad del catalizador. Se ha descubierto de acuerdo con la presente invención, sin embargo, que la tasa de desactivación se puede reducir de manera significativa mediante la combinación de cobre con al menos otro metal que, al menos en parte, proporciona al cobre características de fortalecimiento para producir un catalizador más duradero.

1. Catalizadores que comprenden cobre sobre un soporte metálico

En una realización de la presente invención, el catalizador comprende una fase activa que contiene cobre en la superficie de una estructura de soporte interno. Preferentemente, la estructura de soporte es resistente a la deformación en las condiciones de la reacción de deshidrogenación. El catalizador puede comprender una estructura heterogénea que tiene más de una fase discreta. De este modo, la fase activa que contiene cobre puede estar presente en la superficie de la estructura de soporte en forma de una fase discreta tal como un recubrimiento de cobre o un estrato externo; o un estrato superficial. Es importante indicar que en el caso de una fase activa que contiene cobre que comprende un estrato externo del catalizador, la estructura de soporte interno puede estar totalmente o parcialmente cubierta por la fase activa que contiene cobre.

Típicamente, la fase activa que contiene cobre tiene una concentración de cobre de al menos aproximadamente un 50% en peso de cobre, más preferentemente al menos aproximadamente un 75% en peso de cobre, incluso más preferentemente al menos aproximadamente un 90% en peso de cobre, y más preferentemente al menos aproximadamente un 95% en peso de cobre. Cuando la fase activa que contiene cobre está presente en forma de un estrato superficial, estrato externo o como una fase discreta o un recubrimiento, la superficie del soporte comprende preferentemente de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,5 gramos (más preferentemente de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 0,5 gramos, incluso más preferentemente de aproximadamente 0,08 a

aproximadamente 0,35 gramos) de cobre por gramo de dicho soporte metálico. En otras palabras, el catalizador contiene preferentemente cobre depositado en la superficie del soporte metálico en una concentración que oscila de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,5 gramos (más preferentemente de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 0,5 gramos, incluso más preferentemente de aproximadamente 0,08 a aproximadamente 0,35 gramos) de cobre por cada gramo de soporte metálico.

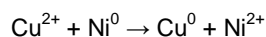
a. Estructura de soporte

La estructura de soporte puede comprender cualquier material adecuado para el soporte de la fase activa que contiene cobre, preferentemente cualquier material no quebradizo que tiene una resistencia a la tracción y/o un límite elástico mayor que el del cobre. Típicamente, la estructura de soporte comprende un soporte metálico. Los soportes metálicos pueden comprender una amplia variedad de composiciones. En general, sin embargo, al menos aproximadamente un 10% en peso del soporte metálico es un metal que no es cobre. En una realización particularmente preferente, al menos aproximadamente un 50% (más preferentemente al menos aproximadamente un 65%, aproximadamente un 80%, aproximadamente un 85% o incluso al menos aproximadamente un 90%) en peso de soporte metálico es un metal que no es cobre (este metal que no es cobre puede comprender un metal único o múltiples metales). En otra realización particularmente preferente, al menos aproximadamente un 50% (más preferentemente de aproximadamente un 60% a aproximadamente un 80%) en peso del soporte metálico es cobre.

El metal o la aleación a partir del cual se fabrica el soporte metálico tiene preferentemente una resistencia a la tracción y/o un límite elástico que es superior al del cobre sólo. Es particularmente preferente que la composición tenga un límite elástico superior a aproximadamente 70 Mpa, más preferentemente superior a 100 Mpa, e incluso más preferentemente al menos 110 Mpa. También es particularmente preferente que la composición tenga una resistencia a la tracción superior a 221 Mpa, más preferentemente superior a 275 Mpa, e incluso más preferentemente superior a 300 Mpa. Por ejemplo, se informa que una composición que contiene un 70% en peso de cobre y un 30% en peso de cinc tiene un límite elástico de 124 Mpa y una resistencia a la tracción de 331 Mpa; según se informa, la composición que contiene un 90% en peso de cobre y un 10% en peso de níquel tiene un límite elástico de 110 Mpa y una resistencia a la tracción de 303 Mpa; y, según se informa, una composición que contiene un 70% en peso de cobre y un 30% en peso de níquel tiene un límite elástico de 138 Mpa y una resistencia a la tracción de 372 Mpa. Véase A.S. Krisher y O.W. Siebert en Perry's Chemical Engineers' Handbook, pp. 23-42 a 23-49 (6ª ed., R.H. Perry, D. Green, y J.O. Maloney, eds, McGraw Hill, Nueva York, NY 1984).

En muchos casos, se prefiere que el metal que no es cobre del soporte sea relativamente no reactivo en ambientes alcalinos (y a menudo quelantes) de este procedimiento. Tales metales incluyen, por ejemplo, níquel, oro, paladio, y platino. De estos metales, el más preferente es típicamente el níquel porque, por ejemplo: (1) el níquel es generalmente más barato que los otros metales, y (2) el depósito de cobre sobre un soporte que contiene níquel es típicamente menos difícil con respecto al depósito de cobre sobre un soporte que contiene una cantidad significativa de los otros metales enumerados. Por ejemplo, el cobre se puede depositar sobre un soporte que contiene níquel usando el procedimiento simple de deposición por desplazamiento electroquímico. Sin embargo, existen otras técnicas (por ejemplo, revestimiento no electrolítico y deposición del vapor del compuesto químico organometálico) que a menudo se pueden usar para depositar cobre sobre los soportes que comprenden oro, paladio, y/o platino.

Se debe reconocer que a menudo también pueden ser adecuados otros metales (por ejemplo, cinc, cobalto, hierro, y estaño) que muestran cierta reactividad en medios alcalinos y/o quelantes. Esto es particularmente cierto porque el cobre en la superficie del soporte metálico tiende a actuar como un escudo para proteger al metal del soporte del medio de reacción. También es particularmente cierto que los metales menos resistentes a los álcalis pueden proporcionar una ventaja sobre los metales más resistentes a los álcalis. Por ejemplo, a menudo se desea el depósito de cobre sobre la superficie del soporte metálico usando deposición por desplazamiento electroquímico (también descrito en la técnica como "revestimiento por inmersión"). En ese caso, el soporte metálico contiene preferentemente metal que tenga un potencial de reducción del metal que sea menor que el potencial de reducción del cobre metálico, es decir, un potencial de reducción del metal inferior a aproximadamente +343 mVolts frente a NHE (electrodo de hidrógeno normal). Los metales que tienen tal potencial de reducción incluyen, por ejemplo, níquel, cinc, estaño, hierro, y cobalto. La presencia de dicho metal cerca de la superficie del soporte permite la deposición sencilla del cobre metálico en la superficie del soporte por contacto de la superficie con una solución de sal de cobre (normalmente una sal de Cu (II)). Mas específicamente, durante la deposición por desplazamiento, dicho metal cerca de la superficie del soporte tiende a oxidarse (y entrar en la solución en forma de un ión) cuando se pone en contacto con una solución de ión cobre. Mientras ésto ocurre, los iones de cobre en disolución cerca de la superficie del soporte se reducen a cobre metálico, que, a su vez, se depositan sobre la superficie del soporte. La reacción que ocurre, por ejemplo, cuando un soporte que comprende níquel se pone en contacto con una solución de sal de cobre es:



Se debería reconocer que cuando se recubre con plata sobre un soporte metálico usando deposición por desplazamiento electroquímico, el soporte metálico contiene preferentemente metal que tiene un potencial de reducción del metal que es menor que el potencial de reducción de la plata metálica, es decir, un potencial de reducción del metal inferior a aproximadamente +800 m Volts frente a NHE.

Como sugiere lo anterior, cuando se prepara el catalizador depositando cobre sobre la superficie del soporte usando deposición por desplazamiento, es particularmente preferente el uso de un soporte que contiene níquel porque el níquel tiene al menos tres características deseables: (1) un potencial de reducción del metal que es menor que el potencial de reducción del cobre metálico, (2) estabilidad relativa en las condiciones de reacción de la presente invención, y (3) mayor resistencia mecánica y resistencia al desgaste que el cobre.

Cuando el soporte metálico comprende más de un metal, se prefiere que al menos aproximadamente un 80% en peso (más preferentemente al menos un 85% en peso, incluso más preferentemente al menos un 90% en peso, y todavía más preferentemente básicamente todos) de los metales en el soporte estén en forma de una aleación. En una realización particularmente preferente, los metales forman una aleación de sustitución (también conocida como una "aleación monofásica"), en la que la aleación tiene una fase única, continua. Aunque se pueden usar las aleaciones multifásicas (es decir, las aleaciones que comprenden al menos 2 fases discretas), las aleaciones monofásicas son generalmente preferentes porque es difícil distribuir uniformemente el cobre sobre una superficie de soporte multifásica porque el cobre tiende a recubrir preferentemente las porciones ricas en cobre con respecto a las porciones pobres en cobre de la superficie. Que la aleación sea monofásica o multifásica dependerá de los componentes de la aleación y de sus concentraciones. Por ejemplo, típicamente, los soportes metálicos que consisten básicamente en níquel y cobre son monofásicos en cualquier concentración de níquel. Pero cuando, por ejemplo, el soporte consiste básicamente en cobre y cinc, hay muchas concentraciones de cinc (típicamente, concentraciones superiores a aproximadamente un 35% en peso) lo que lleva a que la aleación sea bifásica.

Se debería reconocer que el soporte también puede comprender átomos no metálicos (por ejemplo, boro, carbono, silicio, nitrógeno, fósforo, etcétera) además de átomos metálicos. Una aleación que contiene tal no metal se describe típicamente en la técnica como una "aleación intersticial." Los soportes que comprenden tal aleación pueden tener diversas ventajas, tales como la resistencia mecánica potenciada. Sin embargo, típicamente, los catalizadores que comprenden una aleación intersticial contienen al menos aproximadamente un 70% de metal.

Como se usa en el presente documento, el término "esponja metálica" se refiere a una forma de metal finamente dividida y porosa que tiene un área superficial de al menos aproximadamente 20 m²/g, y más típicamente al menos aproximadamente 35 m²/g. Tal área superficial se puede medir usando, por ejemplo, el procedimiento B.E.T. (Brunauer/Emmett/Teller) que se conoce bien en la técnica. Se ha descubierto de acuerdo con la presente invención que si el cobre se deposita sobre la superficie de un soporte de esponja metálica, el material resultante presenta una resistencia mecánica y una elevada área superficial del soporte de esponja con la actividad catalítica deseada del cobre.

Las esponjas metálicas están disponibles en W.R. Grace & Co. con la marca registrada "Raney" y generalmente se describen en la técnica como "metales Raney," independientemente de la fuente. Los solicitantes usan el término "esponja metálica" en lugar de "metal Raney" para asegurar que las reivindicaciones adjuntas a esto no estén limitadas al uso de las esponjas metálicas de W.R. Grace & Co

Típicamente, el tamaño de partícula promedio de la esponja metálica es al menos aproximadamente 0,1 μm, preferentemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 100 μm, más preferentemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 100 μm, incluso más preferentemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 75 μm, y aún incluso más preferentemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 65 μm.

Los soportes de esponja se pueden preparar por técnicas generalmente conocidas por los expertos en la materia. Véase, en general, E. Lieber y F.L. Morritz, Adv. Catal., 5, 417 (1953) (una revisión general dirigida a las esponjas metálicas). En general, las técnicas para producir esponjas metálicas comprenden la formación de una aleación que contiene aproximadamente un 50% en peso de un metal lixiviable (típicamente aluminio) y aproximadamente un 50% en peso del metal o metales deseados; molienda de la aleación hasta un tamaño de partícula deseado; y tratamiento de las partículas de la aleación con una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino (preferentemente NaOH) para lixiviar al menos una porción del metal lixiviable a partir de la aleación. A menudo es preferente dirigir la lixiviación a una temperatura menor de aproximadamente 50 °C (más preferentemente no superior a aproximadamente 40 °C, e incluso más preferentemente de aproximadamente 20° a aproximadamente 40 °C). A medida que el metal lixiviable se lixivia de la partícula, deja atrás vacíos (por ejemplo, poros) que aumentan drásticamente el área superficial de la partícula.

Se debería reconocer que la técnica que se ha mencionado anteriormente no es el único procedimiento para la preparación de esponjas metálicas. Se puede formar, por ejemplo, una esponja de hierro por reducción del óxido de hierro a temperaturas tan bajas que no se produce la fusión, típicamente mezclando óxido de hierro y coque y aplicando un aumento limitado de temperatura. Véase Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 13ª Ed., p. 621 (Rev. por Richard J. Lewis, Sr., Van Nostrand Reinhold, Nueva York, NY 1997).

Las referencias que describen la preparación de las esponjas de níquel incluyen, por ejemplo, Augustine, Robert L, Catalytic Hydrogenation Techniques and Applications in Organic Synthesis (Marcel Dekker, Inc., 1965), apéndice en las págs. 147-149. Véase también, Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 13ª Ed., p. 955 (Rev. por Richard J. Lewis, Sr., Van Nostrand Reinhold, Nueva York, NY 1997) (que describe la técnica generalmente reconocida de producción de esponja de níquel por lixiviación de aluminio a partir de una aleación que contiene un 50% en peso de

níquel y un 50% en peso de aluminio usando una solución de sosa cáustica al 25% en peso).

Las referencias que describen la preparación de las esponjas de níquel/cobre incluyen, por ejemplo, D.J. Young, M.S. Wainwright, y R.B. Anderson, *J. Catal.*, 64, 116 (1980). Tales referencias también incluyen, por ejemplo, M.S. Wainwright y R.B. Anderson, *J. Catal.*, 64, 124 (1980).

- 5 Las referencias que describen la preparación de las esponjas de níquel/cinc incluyen, por ejemplo, A.J. Bridgewater, M.S. Wainwright, D.J. Young, y J.P. Orchard, *Appl. Catal.*, 7, 369 (1983). Tales referencias también incluyen, por ejemplo, M.S. Wainwright, "Raney Copper and Raney Copper-Zinc Catalysts," *Chem. Ind. (Dekker)*, 68, 213-30 (1996).

- 10 Las referencias que describen la preparación de las esponjas de níquel/hierro incluyen, por ejemplo, H.J. Becker y W. Schmidt en "Raney nickel-iron catalyst," Ger. Offen. DE 2713374 19780928 (1978).

Las referencias que describen la preparación de las esponjas de níquel/cobalto incluyen, por ejemplo, J.P. Orchard, A.D. Tomsett, M.S. Wainwright, y D.J. Young en "Preparation and Properties of Raney Nickel-Cobalt Catalysts," *J. Catal.*, vol. 84, págs. 189-99 (1983).

- 15 También están disponibles en el mercado diversas esponjas metálicas en, por ejemplo, W.R. Grace & Co. (Chattanooga, TN); Gorwara Chemical Industries (Udaipur, India); Activated Metals & Chemicals, Inc. (Sevierville, TN); Degussa-Huls Corp. (Ridgefield Park, NJ); Engelhard Corp. (Iselin, NJ); y Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI).

- 20 Los ejemplos de las esponjas de níquel adecuadas disponibles en el mercado, por ejemplo, incluyen Raney@ 2800 (caracterizada por el fabricante por tener al menos un 89% en peso de Ni; no más de un 9,5% en peso de Al; no más de un 0,8% en peso de Fe; un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 20-60 μm ; una densidad relativa de aproximadamente 7; y una densidad aparente de 1,80-2,04 g/ml basada en el peso de la suspensión del catalizador del 56% de sólidos en agua), Raney@ 4200 (caracterizada por el fabricante por tener al menos un 93% en peso de Ni; no más de un 6,5% en peso de Al; no más de un 0,8% en peso de Fe; un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 20-50 μm ; una densidad relativa de aproximadamente 7; y una densidad aparente de 1,80-2,04 g/ml basada en el peso de la suspensión del catalizador del 56% de sólidos en agua), Raney@ 4310 (caracterizada por el fabricante por tener al menos un 90% en peso de Ni; no más de un 8% en peso de Al; 0,5-2,5% en peso de Mo; no más de un 0,8% en peso de Fe; un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 20-50 μm ; una densidad relativa de aproximadamente 7; y una densidad aparente de 1,80-2,04 g/ml basada en el peso de la suspensión del catalizador del 56% de sólidos en agua), Raney@ 3110 (caracterizada por el fabricante por tener al menos un 90% Ni; 0,5-1,5% Mo; no más de un 8,0% en peso de Al; no más de un 0,8% en peso de Fe; un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 25-65 μm ; una densidad relativa de aproximadamente 7; y una densidad aparente de 1,80-2,04 g/ml basada en el peso de la suspensión del catalizador del 56% de sólidos en agua), Raney@ 3201 (caracterizada por el fabricante por tener al menos un 92% en peso de Ni; no más de un 6% en peso de Al; no más de un 0,8% en peso de Fe; 0,5-1,5% en peso de Mo; un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 20-55 μm ; una densidad relativa de aproximadamente 7; y una densidad aparente de 1,80-2,04 g/ml basada en el peso de la suspensión del catalizador del 56% de sólidos en agua), Raney@ 3300 (caracterizada la patente de los Estados Unidos de América N° 5.922.921 por tener un 90-99,1% en peso de Ni; no más de un 8,0% en peso de Al; no más de un 0,8% en peso de Fe; 0,5-1,5% en peso de Mo; no más de un 0,8% en peso de Ni; un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 25-65 μm ; una densidad relativa de aproximadamente 7; y una densidad aparente de 1,80-2,04 g/ml basada en el peso de la suspensión del catalizador del 56% de sólidos en agua), Raney@ 2724 (promovido por Cr), y Raney@ 2724 (promovido por Cr), todos comercializados por W.R. Grace & Co.; el catalizador descrito como "níquel Raney" comercializado por Gorwara Chemical Industries; A-4000 y A-5000, comercializado por Activated Metals & Chemicals, Inc.; níquel ABMC, comercializado por Degussa-Huls Corp.; y "níquel Raney," Catálogo N° 22, 167-8, comercializado por Aldrich Chemical Co.

- 45 Los ejemplos de esponjas de cobalto adecuadas disponibles en el mercado incluyen Raney@ 2700 (caracterizada en la Patente de los Estados Unidos de América N° 5.922.921 por tener un 93,0% en peso de Co; no más de un 6,0% en peso de Al; no más de un 0,7% en peso de Fe; no más de un 0,8% en peso de Ni; un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 20-50 μm ; una densidad relativa de aproximadamente 7; y una densidad aparente de 1,80-2,04 g/ml en el peso de la suspensión del catalizador del 56% de sólidos en agua), comercializada por W.R. Grace & Co.; los catalizadores de esponja de cobalto fabricados según los informes mediante el procedimiento Raney y comercializados por Activated Metals & Chemicals, Inc.; y cobalto ABMC, comercializado por Degussa-Huls Corp.

b. Deposición de la fase activa que contiene cobre

- 55 La fase activa que contiene cobre se puede depositar en la superficie de un soporte metálico usando diversas técnicas bien conocidas en la técnica para depositar metal sobre superficies metálicas. Estas técnicas incluyen, por ejemplo, los procedimientos en fase líquida, tales como deposición por desplazamiento electroquímico y revestimiento no electrolítico; y los procedimientos en fase de vapor tales como deposición física y deposición química. La siguiente discusión se centrará en las dos técnicas particularmente preferentes de deposición por

desplazamiento electroquímico y revestimiento no electrolítico. Esta preferencia surge del hecho de que las otras técnicas son generalmente más complicadas y/o más caras.

Es importante indicar que el cobre es al menos parcialmente miscible con la mayoría de los soportes metálicos de interés y que es completamente miscible con el níquel. De este modo, se ha descubierto que el procedimiento de deposición de cobre puede dar como resultado que el catalizador tenga cobre, o más particularmente una fase activa que contiene cobre, en la superficie como parte de una fase discreta tal como un estrato o un recubrimiento exterior; en la superficie como parte de un estrato de superficie, o el cobre puede migrar desde la superficie del soporte al grueso del soporte. Sin ligarse a ninguna teoría en particular, se cree que la superficie del catalizador puede migrar, sinterizarse o reestructurarse de otro modo durante las condiciones de reacción del procedimiento de deposición dando como resultado dichas variaciones de forma de la fase activa que contiene cobre. Sin embargo, se ha descubierto que el procedimiento de deposición de cobre da como resultado un aumento global del contenido de cobre del catalizador con el cobre presente depositado predominantemente en o cerca de la superficie del catalizador, que es más rico en cobre que antes de la deposición.

i. Deposición de cobre por desplazamiento electroquímico

El cobre se puede depositar sobre la superficie de la estructura de soporte mediante la deposición por desplazamiento electroquímico en la que los iones de cobre en una solución de sal de cobre en contacto con el soporte se reducen a cobre metálico a medida que se oxida al cobre no metálico cerca de la superficie del soporte. El cobre metálico, a su vez, forma un recubrimiento sobre la superficie del soporte, mientras que los iones no cúpricos entran en la solución. Se puede encontrar una discusión general relacionada con la deposición por desplazamiento electroquímico, por ejemplo, en, G.A. Krulik y N.V. Mandich, "Metallic Coatings (Survey)", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª Ed. (J.I. Kroschwitz and M. Howe-Grant, eds., Wiley, Nueva York, NY, 1995) Vol. 16, págs. 258-91.

Sin proporcionar una lista exhaustiva, las sales de cobre adecuadas para la deposición por desplazamiento incluyen, por ejemplo, las sales de nitrato, sulfato, cloruro y acetato de cobre. Las sales que contienen cobre en estado divalente (es decir, Cu (II)) son típicamente las más preferentes. Aunque se pueden utilizar las sales que contienen cobre monovalente y divalente, son típicamente menos preferentes porque tienden a ser inestables, comercialmente menos disponibles y/o insolubles en la mezcla alcalina.

Antes y durante la deposición por desplazamiento, el soporte metálico se protege preferentemente del aire, por ejemplo, manteniéndolo inmerso en una atmósfera no oxidante (gas noble o N₂, preferentemente N₂), y/o burbujear una suspensión que contiene el soporte con un gas no oxidante. En una realización particularmente preferente, la superficie del soporte metálico se reduce antes de la deposición por desplazamiento. La superficie se puede reducir, por ejemplo, poniendo en contacto del soporte con una solución de borohidruro sódico (NaBH₄), formaldehído, u otro agente reductor; o poniendo en contacto del soporte con H₂ u otro gas reductor a una temperatura elevada. El ejemplo 5 demuestra dicha técnica.

Para iniciar la deposición por desplazamiento, la sal de cobre se puede añadir en forma de polvo seco a una solución que contiene soporte el metálico, pero más preferentemente se añade en forma de una solución acuosa. Mientras se añade la sal de cobre, la solución que contiene el soporte metálico preferentemente se agita suavemente a una tasa de velocidad suficiente para mantener las partículas de soporte suspendidas. Aunque se puede añadir toda la sal de cobre de una vez, preferentemente la sal se añade lentamente de modo que la concentración de sal no supere la concentración a la que la sal empieza a precipitar. Típicamente, la sal se añade durante un periodo de al menos aproximadamente 30 minutos, pero no mayor de aproximadamente 2 horas (tal adición lenta de sal a menudo es innecesaria en presencia de un agente quelante fuerte tal como ácido etilendiamintetraacético, que mantiene solubilizada la sal de cobre). Después de añadir la sal de cobre, la mezcla resultante se agita preferentemente durante al menos aproximadamente 15 minutos. Después, se puede detener la agitación de modo que el catalizador se pueda asentar para permitir la retirada del sobrenadante mediante decantación u otros medios. Entonces el catalizador se puede volver a suspender en el disolvente deseado para la introducción en la zona de la reacción deshidrogenación.

Durante la deposición por desplazamiento, el pH de la solución que contiene el soporte metálico se ajusta preferentemente de modo que el metal desplazado tienda a permanecer soluble y no se vuelva a depositar sobre el soporte. Los iones metálicos son generalmente más solubles en condiciones ácidas que en condiciones básicas (con excepción de los iones de los metales alcalinos, que son generalmente solubles tanto en condiciones ácidas, básicas). De este modo, el pH preferentemente es lo suficientemente bajo como para asegurar que el metal desplazado permanezca en solución y no se vuelva a depositar sobre el catalizador en forma de, por ejemplo, un óxido o un hidróxido.

Si durante la deposición por desplazamiento, el cobre se deposita a una velocidad que tiende a recubrir no uniformemente el soporte, a menudo se puede obtener un recubrimiento más uniforme incluyendo un agente quelante protector en la solución de sal de cobre para controlar, (es decir, retardar) la velocidad de deposición de cobre, de modo que se pueda obtener una capa más uniforme. Un agente quelante también puede ser beneficioso para inhibir que el metal desplazado se vuelva a depositar sobre el soporte metálico. Los agentes quelantes

adecuados incluyen, por ejemplo, ácidos hidroxycarboxílicos (por ejemplo, ácido láctico, ácido málico, ácido cítrico, y ácido tartárico) y las sales de los mismos (por ejemplo, tartrato de sodio y de potasio, también descrito en la técnica como "sal de Rochelle"), siendo preferente el ácido tartárico y las sales del mismo. Se prefieren particularmente los quelantes que contienen aminas (por ejemplo, sales de ácido iminodiacético, ácido nitrilotriacético, y particularmente ácido etilendiamintetraacético (también conocido como "EDTA")), por ejemplo, para depositar cobre sobre soportes metálicos que comprenden níquel. Normalmente, se incluye preferentemente al menos un equivalente molar (basado en moles de iones de cobre) de agente quelante. Incluso más preferentemente, se incluyen en la mezcla de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 3,0 (aún incluso más preferentemente de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 1,8) equivalentes molares de agente quelante. Aunque se pueden usar concentraciones superiores a 3,0 equivalentes molares, tales concentraciones adicionales normalmente no proporcionan ningún beneficio adicional. Las concentraciones superiores a 3,0 equivalentes molares también tienden a provocar que el agente quelante precipite y pueden crear mayores cargas corriente abajo durante la purificación del producto.

Los ejemplos 1, 3, 5, y 7 ilustran la deposición por desplazamiento electroquímico de cobre sobre un soporte de esponja metálica. Los mismos ejemplos también ilustran el uso de un agente quelante durante dicha deposición.

En un procedimiento particularmente preferente para la deposición de cobre sobre un soporte metálico, la deposición por desplazamiento electroquímico se lleva a cabo en condiciones básicas seguido de la deposición por desplazamiento electroquímico en condiciones ácidas. Preferentemente, el soporte metálico está libre de oxidación superficial en el momento del revestimiento. Sin embargo, en los casos en los que el soporte metálico tiene una superficie oxidada (es decir, cuando el soporte se ha expuesto al aire (incluso bajo el agua) durante 6 ó más meses), es particularmente preferente tratar previamente el soporte con un agente reductor. Por ejemplo, el soporte se puede agitar en una solución de borohidruro sódico, que comprende preferentemente una solución que tiene un pH de al menos aproximadamente 10 y al menos aproximadamente 1 gramo de borohidruro sódico por 25 gramos de soporte metálico. Generalmente, es suficiente la puesta en contacto del soporte con el agente reductor durante aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 2 horas a temperatura ambiente.

Para iniciar la deposición por desplazamiento electroquímico, el soporte catalizador se suspende en una solución de agua o de alcohol, preferentemente en agua, y el pH se ajusta a 7. Se añade una sal de cobre como se ha descrito anteriormente a la suspensión de soporte metálico, preferentemente en forma de una solución que comprende la sal de cobre y un quelante, en particular un quelante amina tal como EDTA. Preferentemente, la solución de sal de cobre contiene aproximadamente un 10% a aproximadamente un 30% de cobre en peso con respecto al soporte metálico. Después se añade a la suspensión lentamente una solución de un hidróxido de metal alcalino (tal como NaOH) u otra base adecuada, preferentemente con agitación continua y con burbujeo de nitrógeno. La solución de hidróxido de metal alcalino contiene preferentemente al menos un equivalente de hidróxido de metal alcalino con respecto a la sal de cobre, y más preferentemente tres equivalentes de hidróxido de metal alcalino con respecto a la sal de cobre. Aunque esta etapa comprende la reacción de deposición por desplazamiento, la mayoría del metal oxidado del soporte permanece estrechamente asociado al soporte y se retira en la etapa ácida posterior. Además, la primera reacción de deposición por desplazamiento básico da como resultado la deposición de óxido cuproso así como de cobre metálico en la superficie del soporte.

Después de la deposición por desplazamiento básico, se retira el sobrenadante por decantación u otros medios y se deposita adicionalmente cobre sobre la superficie del soporte catalítico en condiciones ácidas. Después de la decantación, se suspende de nuevo el soporte metálico en una solución de alcohol o de agua. Se añade una solución tampón ácida, preferentemente un tampón de ácido glucónico/gluconato a la suspensión de soporte metálico para reducir el pH a menos de aproximadamente 4. La temperatura del tampón está preferentemente entre 40 °C y aproximadamente 90 °C. El tampón ácido puede comprender cualquier quelante adecuado que sea capaz de controlar los metales residuales en solución reduciendo posteriormente el pH. Por ejemplo, el ácido glucónico es preferente para depositar cobre sobre la superficie de los soportes metálicos que comprenden níquel porque el ácido glucónico es un buen quelante para los iones de aluminio residual presentes en la solución. Se añade después una sal de cobre a la suspensión de soporte metálico como se ha descrito anteriormente, preferentemente una solución de sal de cobre, durante un periodo de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 minutos con agitación continua y burbujeo de nitrógeno. Después, se puede detener la agitación de modo que el catalizador se pueda asentar para permitir la retirada del sobrenadante mediante decantación u otros medios. Después se puede volver a suspender el catalizador en el disolvente deseado para la introducción en la zona de la reacción de deshidrogenación.

ii. Revestimiento no electrolítico de cobre

Como alternativa se puede usar el revestimiento no electrolítico para depositar cobre sobre la superficie del soporte. Al igual que la deposición por desplazamiento, el revestimiento no electrolítico comprende la reducción de iones de cobre a cobre metálico en una solución en contacto con el soporte. Sin embargo, al contrario que la deposición por desplazamiento, se reducen básicamente todos los iones de cobre por un agente reductor externo en vez del soporte mismo. A medida que el agente reductor reduce los iones de cobre en la solución a cobre metálico, el cobre metálico forma un recubrimiento en la superficie del soporte. Se prefiere generalmente suprimir el revestimiento por desplazamiento electroquímico durante el revestimiento no electrolítico. Esto se consigue preferentemente mediante la presencia de quelantes tales como los quelantes amina que se han discutido anteriormente (en particular las sales de EDTA). El agente quelante se añade preferentemente a la solución de ión de cobre antes de ponerlo en contacto

con el soporte metálico para evitar que ocurra la deposición por desplazamiento electroquímico en ausencia del agente reductor.

5 Las fuentes adecuadas de ión de cobre para su uso en el revestimiento no electrolítico incluyen sales de cobre que incluyen, por ejemplo, las sales de nitrato, sulfato, cloruro, acetato, oxalato, y formiato de cobre. Las sales que contienen cobre en estado divalente (es decir, Cu (II)) son típicamente las más preferentes. Aunque se pueden utilizar sales que contienen cobre monovalente divalente, son típicamente menos preferentes porque tienden a ser inestables, comercialmente menos disponibles y/o insolubles en la mezcla alcalina. Otras fuentes pueden incluir complejos de cobre tales como decanoatos de cobre, naftanatos de cobre y acetilacetato de cobre.

10 La solución de ión de cobre puede ser acuosa o no acuosa. Los disolventes no acuosos adecuados incluyen generalmente alcoholes, hidrocarburos aromáticos líquidos tales como benceno y tolueno, alcoholes minerales y THF.

15 Se puede usar una amplia variedad de agentes reductores adecuados. Estos incluyen, por ejemplo, hipofosfito sódico (NaH_2PO_2), formaldehído (CH_2O) y otros aldehídos, ácido fórmico (HCOOH), sales de ácido fórmico, sales de borohidruro (por ejemplo, borohidruro sódico (NaBH_4), sales de borohidruros sustituidos (por ejemplo, triacetoxiborohidruro de sodio ($\text{Na}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{BH}$), alcóxidos de sodio e hidrazina (H_2NNH_2)). El borohidruro sódico es un agente reductor particularmente preferente en los procedimientos de revestimiento no electrolítico acuoso porque está fácilmente disponible, se puede solubilizar sin calentar y tiene suficiente actividad a temperatura ambiente para posibilitar completar el revestimiento en aproximadamente 1 hora. Para revestimientos en soluciones no acuosas de ión de cobre, el agente reductor preferente es el hidrógeno gaseoso debido a la buena solubilidad del hidrógeno en disolventes orgánicos.

20 En un procedimiento de revestimiento no electrolítico acuoso, el agente reductor típicamente se añade lentamente (preferentemente durante un periodo de aproximadamente 5 minutos a 3 horas, y más preferentemente de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 1 hora) a una suspensión del soporte metálico en agua o en un alcohol en una atmósfera inerte alcohol (por ejemplo, N_2). En cambio, si el agente reductor se añade primero a la sal de cobre, se añade preferentemente a una solución que contiene la sal de cobre y también un quelante (la presencia de quelante inhibe la reducción de los iones de cobre antes de que la solución de sal de cobre se ponga en contacto con el soporte metálico).

25 Preferentemente, el soporte metálico está básicamente libre de oxidación superficial en el momento del revestimiento. En consecuencia, en los casos en los que el soporte metálico tiene una superficie oxidada (tal como cuando el soporte se ha expuesto al aire (incluso bajo el agua) durante 6 o más meses), es particularmente preferente el tratamiento previo del soporte con un agente reductor. Por ejemplo, se puede agitar el soporte en una solución de borohidruro sódico, que comprende preferentemente una solución que tiene un pH de al menos aproximadamente 10 y al menos aproximadamente 1 gramo de borohidruro sódico por 25 gramos de soporte metálico. Generalmente es suficiente poner en contacto el soporte con el agente reductor durante aproximadamente 30 5 minutos a aproximadamente 2 horas a temperatura ambiente para eliminar la oxidación superficial.

35 Los ejemplos 9, 11, 13 y 23 ilustran el uso de revestimiento no electrolítico para depositar cobre sobre la superficie de un soporte metálico.

3. Metal modificador opcional

40 El catalizador puede contener opcionalmente uno o más metales complementarios (es decir, metales modificadores) seleccionados del grupo que consiste en cromo, titanio, niobio, tántalo, circonio, vanadio, molibdeno, manganeso, tungsteno, cobalto, níquel, bismuto, estaño, antimonio, plomo, y germanio. La presencia de dicho metal o metales tiende a prolongar la vida del catalizador, es decir, aumenta el número procesos de reacción en los que se puede utilizar el catalizador antes de que su actividad se reduzca a niveles inaceptables. De los elementos que se han mencionado anteriormente, se prefieren particularmente vanadio, cromo, molibdeno, y las combinaciones de los 45 mismos (especialmente cromo y molibdeno).

50 La cantidad del metal o de los metales modificadores puede variar dentro de unos amplios límites. Preferentemente, la concentración total de los metales modificadores es de al menos aproximadamente 10 partes por millón de cobre en el catalizador en peso. Más preferentemente, la concentración total de los metales modificadores en el catalizador es de aproximadamente un 0,002% a aproximadamente un 5% en peso, más preferentemente de aproximadamente un 0,002% a aproximadamente un 2,5% en peso, incluso más preferentemente de aproximadamente un 0,005% a aproximadamente un 2% en peso, y aún incluso más preferentemente de aproximadamente un 0,5% a aproximadamente un 1,5% en peso. Típicamente, la concentración total de los metales modificadores no supera aproximadamente un 5% en peso. Aunque se pueden usar concentraciones mayores de los metales modificadores, normalmente no se obtienen beneficios adicionales al superar tal concentración y generalmente se reduce la 55 actividad del catalizador.

El metal o los metales modificadores se pueden poner en contacto con el soporte metálico y/o la fase activa catalizadora sobre la superficie del soporte. Cuando se desea incluir el metal o los metales modificadores en un soporte de aleación metálica, el metal o los metales modificadores se incorporan preferentemente a la aleación en el

momento en el que se forma la aleación. Cuando se desea incluir el metal o los metales modificadores en la fase activa catalítica sobre la superficie del soporte, el modificador metálico se puede depositar, en algunos casos, simultáneamente con el cobre. Sin embargo, cuando el cobre se deposita mediante deposición por desplazamiento por revestimiento no electrolítico (discutido anteriormente), el metal o los metales modificadores se añaden preferentemente al catalizador después de haber depositado el cobre porque los metales modificadores tienden a disolverse en condiciones de deposición por desplazamiento y a inhibir el revestimiento no electrolítico. Se pueden añadir típicamente un metal o metales modificadores a la superficie catalítica simplemente poniendo en contacto el catalizador con una solución acuosa que contiene una sal (por ejemplo, un sulfato, nitrato, cloruro, etcétera) del metal o de los metales modificadores.

10 C. Condiciones Preferentes de Reacción

Esta reacción de deshidrogenación se lleva a cabo en un medio alcalino (es decir, un medio básico). Más específicamente, esta reacción se lleva típicamente a cabo en presencia de una base fuerte que tiene un valor de pK_a de al menos aproximadamente 11, más preferentemente al menos aproximadamente 12, e incluso más preferentemente al menos aproximadamente 13. Las bases adecuadas incluyen, por ejemplo, los hidróxidos de metal alcalino (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, o CsOH), los hidróxidos de metal alcalinotérreos (por ejemplo, $Mg(OH)_2$ ó $Ca(OH)_2$), NaH, e hidróxido de tetrametilamonio. De estas bases, a menudo son preferentes los hidróxidos de metal alcalino (particularmente NaOH y KOH, incluso más particularmente NaOH) debido a su solubilidad en agua en las condiciones de reacción, así como su disponibilidad inmediata en el mercado y su facilidad de manejo.

La cantidad preferente de base introducida en la zona de reacción depende de, por ejemplo, los moles de los grupos alcohol primario introducidos en la zona de reacción. Preferentemente, se introduce al menos aproximadamente un equivalente molar de base por mol de grupos hidroxialcohol primario. De este modo, por ejemplo, si la base es NaOH y el alcohol primario es monoetanolamina, se introduce preferentemente al menos aproximadamente 1 mol de NaOH por mol de metanolamina. Por otro lado, si el alcohol primario es dietanolamina, se introducen preferentemente al menos 2 moles de NaOH por mol de dietanolamina. En una realización particularmente preferente, se introducen de aproximadamente 1,05 a aproximadamente 2,0 equivalentes molares de base por grupo hidroxialcohol. El hidroxilo puede estar, por ejemplo, en forma de escamas, polvo, gránulos, o una solución acuosa.

La reacción normalmente se lleva a cabo en un disolvente en el que la base es soluble. Preferentemente, una cantidad suficiente de disolvente está presente en la zona de reacción para disolver básicamente toda (más preferentemente, toda) la base. El disolvente también está presente preferentemente en una cantidad suficiente para mantener el sustrato de alcohol primario y del producto de sal de ácido carboxílico en una forma solubilizada. Normalmente el disolvente preferente es el agua debido a su bajo coste y a su facilidad de manejo.

La carga de catalizador preferente (es decir, la cantidad preferente de catalizador introducida en la zona de reacción) depende, por ejemplo, de la cantidad de sustrato de alcohol primario introducida en la zona de reacción. Típicamente, la carga de catalizador es de al menos aproximadamente un 1% en peso del sustrato de alcohol primario (es decir, $[masa\ de\ catalizador/masa\ del\ sustrato\ del\ alcohol\ primario] \times 100\%$). Más preferentemente, la carga de catalizador es de aproximadamente un 1% a aproximadamente un 70% (aún más preferentemente de aproximadamente un 10% a aproximadamente un 40%) en peso del sustrato de alcohol primario.

La carga de catalizador preferente también depende, por ejemplo, de la cantidad de masa de reacción total. Típicamente, la carga de catalizador es de al menos aproximadamente un 0,1% en peso de la masa de reacción total, es decir, $[masa\ de\ catalizador/masa\ de\ reacción\ total] \times 100\%$. Más preferentemente, la carga de catalizador es de aproximadamente un 0,1% a aproximadamente un 10% (incluso más preferentemente de aproximadamente un 3,5% a aproximadamente un 10%, y aún incluso más preferentemente de aproximadamente un 3,5% a aproximadamente un 5%) en peso de la masa de reacción total. Las concentraciones superiores a aproximadamente un 10% en peso son difíciles de filtrar. Por otro lado, las concentraciones inferiores a aproximadamente un 0,1% en peso tienden a producir velocidades de reacción inaceptablemente lentas.

Se ha descubierto que los catalizadores de la presente invención son capaces típicamente de conseguir una actividad mayor que el mismo volumen de los catalizadores tradicionales de cobre sobre carbono es decir, los catalizadores de la presente invención tienen una actividad típicamente mayor por unidad de volumen en relación con los catalizadores tradicionales de cobre sobre carbono). Esta mayor actividad por unidad de volumen es ventajosa porque a menudo hace que tales catalizadores sean más fáciles de filtrar, aumentando por tanto el rendimiento. Sin quedar ligado a ninguna teoría en particular, los Solicitantes creen que la mayor actividad por unidad de volumen se puede deber, al menos en parte, a los catalizadores de la presente invención que tienen un área superficial de cobre mayor en relación a los catalizadores tradicionales de cobre sobre carbono.

La reacción se lleva a cabo típicamente a una temperatura de menos aproximadamente 70 °C, preferentemente de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 220 °C, más preferentemente de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 200 °C, incluso más preferentemente de aproximadamente 145 °C a aproximadamente 155 °C, y aún incluso más preferentemente a aproximadamente 150 °C (en particular cuando el alcohol primario es dietanolamina el producto deseado es la sal del ácido iminodiacético). Aunque se pueden usar las temperaturas de reacción fuera de estos intervalos, los resultados típicamente son inferiores a los óptimos. Por ejemplo, a

temperaturas inferiores a aproximadamente 120 °C, la velocidad de reacción tiende a ser lenta. Y a temperaturas superiores a aproximadamente 220 °C, el catalizador normalmente comienza a perder selectividad. Para ilustrar, cuando la temperatura de reacción supera aproximadamente 150 °C (y en particular cuando la temperatura supera aproximadamente 220 °C), la reacción de deshidrogenación de dietanolamina tenderá a formar más subproducto de sal de glicina, y, por lo tanto, será menos selectivo hacia la formación del producto de sal de ácido iminodiacético deseada.

La reacción se lleva a cabo preferentemente a presión. Más específicamente, la reacción normalmente se lleva a cabo a una presión que es suficiente para evitar la ebullición de la mezcla a la temperatura de reacción. A temperaturas de reacción de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 220 °C, la presión es preferentemente de al menos aproximadamente 5 kg/cm², más preferentemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 kg/cm², incluso más preferentemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 kg/cm², y más preferentemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 11 kg/cm² (es decir, de aproximadamente 5 a aproximadamente 11 kg/cm²). Aunque se pueden usar presiones superiores, normalmente son menos deseables porque las presiones por encima de aproximadamente 30 kg/cm² tienden a reducir la velocidad de la reacción.

La reacción de deshidrogenación se lleva a cabo preferentemente en una atmósfera no oxidante (preferentemente, una atmósfera que contiene un gas noble y/o N₂, y más preferentemente N₂ cuando la reacción se lleva a cabo en un nivel comercial) para evitar la oxidación de la superficie catalítica (la atmósfera también contendrá H₂ que evoluciona durante la deshidrogenación). Esta preferencia surge del hecho de que la oxidación del cobre cerca de la superficie del catalizador tiende a reducir la actividad y la selectividad el catalizador.

La reacción de deshidrogenación se puede llevar a cabo en una amplia diversidad de sistemas de reactor por lotes, semicontinuo, y continuo. La configuración del reactor no es crítica. Las configuraciones de reactor convencionales adecuadas incluyen, por ejemplo, reactores de tanque agitado, reactores de lecho fijo, reactores de lecho percolador, reactores de lecho fluidizado, reactores de flujo de burbujas, reactores de flujo pistón, y reactores de flujo paralelo. A menudo, las configuraciones de reactor más preferentes son los reactores de tanque agitado. Sin embargo, para que el hidrógeno producido en la reacción de deshidrogenación se alimente a una célula de combustible, la configuración de reactor preferente comprende un reactor de lecho fijo seguido de absorción de gas-líquido.

Cuando la deshidrogenación se lleva a cabo en un sistema de reactor continuo, el tiempo de permanencia en la zona de reacción puede variar ampliamente dependiendo del catalizador específico y de las condiciones empleadas. Igualmente, cuando la deshidrogenación se lleva a cabo en un reactor por lotes, el tiempo de reacción típicamente también puede variar ampliamente teniendo de tales factores. Normalmente, la deshidrogenación se comporta como una reacción de primer orden, particularmente hacia el final de la reacción. De este modo, el tiempo de permanencia preferente en una zona de reacción continua (o el tiempo de reacción preferente en una zona de reacción por lotes) también dependerá del grado deseado de conversión.

D. Uso del producto de sal de ácido carboxílico para producir N-(fosfonometil)glicina o una sal de la misma

Se pueden usar diversas sales de aminoácido carboxílico producidas por la presente invención como materias primas para preparar N-(fosfonometil)glicina y sales agronómicamente aceptables de la misma de acuerdo con muchos procedimientos bien conocidos en la técnica. Como se usa en el presente documento, una "sal agronómicamente aceptable" se define como una sal que contiene un catión o cationes que permiten la actividad herbicida agrícola y económicamente de un anión de N-(fosfonometil)glicina. Tal catión puede ser, por ejemplo, un catión de metal alcalino (por ejemplo, un ión K o Na), un ión amonio, un ión isopropilamonio, un ión tetraalquilamonio, un ión trialquilsulfonilo, una amina primaria protonada, una amina secundaria protonada, o una amina terciaria protonada.

Las sales de aminoácido carboxílico particularmente preferentes que se pueden producir a través de la presente invención y que se usan para la preparación de compuestos de N-(fosfonometil)glicina son las sales del ácido iminodiacético (en particular las sales de metales alcalinos del ácido iminodiacético ácido). Esta sales de ácido carboxílico se pueden fosfonometilar en una zona de reacción que contiene HCl, ácido fosforoso (H₃PO₃), y formaldehído (CH₂O) para formar ácido N-(fosfonometil)iminodiacético. Véase, por ejemplo, Gentilcore, Patente de los Estados Unidos de América N° 4.775.498 (que también informa de que se pueden formar opcionalmente HCl y H₃PO₃ mediante la adición de PCl₃ al agua). El ácido N-(fosfonometil)iminodiacético puede, a su vez, entrar en contacto con oxígeno en presencia de un catalizador para escindir de manera oxidativa un grupo carboximetilo para formar N-(fosfonometil)glicina. Se conocen muchos catalizadores en la técnica para llevar a cabo esta oxidación, e incluyen, por ejemplo, catalizadores de carbono (véase, por ejemplo, Hershman, Patente de los Estados Unidos de América N° 3.969.398; y Chou, Patente de los Estados Unidos de América N° 4.624.937 y N° 4.696.772); un catalizador de carbono junto con un cocatalizador de metal noble soportado sobre aluminosilicato véase, por ejemplo, Felthouse, Patente de los Estados Unidos de América N° 4.582.650), y los catalizadores que comprenden un metal noble soportado sobre carbono (véase, por ejemplo, Franz, Patente de los Estados Unidos de América N° 3.950.402; Ramon y col., Patente de los Estados Unidos de América N° 5.179.228; y Ebner y col., documento PCT/US99/03402).

De manera alternativa, por ejemplo, una sal de glicina (en particular una sal de metal alcalino de glicina) se puede convertir en N-(fosfonometil)glicina mediante una amplia diversidad de procedimientos bien conocidos en la técnica. Muchos de tales procedimientos se resumen en Franz, y col., Glyphosate: A Unique Global Herbicide (ACS Monograph 189, 1997) en las págs. 234-39.

- 5 Como un ejemplo adicional, una sal de una glicina N-sustituida (por ejemplo, una sal de N-(metil)glicina, también conocida como "sarcosina") se puede fosfonometilar, por ejemplo, haciéndola reaccionar con PCl_3 en agua, y después eliminando por filtración la sal resultante y añadiendo CH_2O . El producto resultante es una N-sustituida-N-(fosfonometil)glicina (por ejemplo, N-metil-N-(fosfonometil)glicina). Una solución que contiene la N-sustituida-N-(fosfonometil)glicina se puede poner entonces en contacto con oxígeno en presencia de un catalizador de metal noble (preferentemente platino) para formar N-(fosfonometil)glicina. Véase Morgenstern y col., Patente de los Estados Unidos de América N° 6.005.140. Otros enfoques para la producción de N-(fosfonometil)glicina a partir de los compuestos de glicina N-sustituida incluyen, por ejemplo, la fosfonometilación de N-bencilglicina para formar N-bencil N-(fosfonometil)glicina, y después (a) la reacción de N-bencil N-(fosfonometil)glicina con ácido bromhídrico o yodhídrico para escindir el grupo bencilo (véase, por ejemplo, Parry y col., Patente de los Estados Unidos de América N° 3.956.370), o (b) la conversión de N-bencil N-(fosfonometil)glicina en N-(fosfonometil)glicina mediante hidrogenólisis (véase, por ejemplo, Solicitud de Patente Europea N° 55.695; y Maier, L., Phosphorus, Sulfur and Silicon, 61, 65-7 (1991)); y fosfonometilación de -t-butilglicina para formar N-t-butil N-(fosfonometil)glicina, y después conversión de N-t-butil N-(fosfonometil)glicina en N-(fosfonometil)glicina mediante hidrólisis ácida (véase Gaertner, Patente de los Estados Unidos de América N° 3.927.080).

20 Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente y explican la invención del Solicitante.

Ejemplo 1: Deposición por desplazamiento de un recubrimiento de cobre sobre un soporte de esponja de níquel en presencia de Sal de Rochelle

- 25 Se formó una mezcla mezclando (1) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de pureza del reactivo (9,82 g; equivalente a 2,5 g Cu) (Mallinckrodt, St. Louis, MO), (2) hidrato de tartrato de sodio y potasio (15 g, sal de Rochelle) (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI), y (3) agua desionizada (300 ml). Esta mezcla se añadió gota a gota a temperatura ambiente a una suspensión agitada mecánicamente que contenía esponja de níquel Raney® 3201 activada con molibdeno (7,57 g) de W.R. Grace & Co., Chattanooga, TN en 50 ml de agua. Después de aproximadamente 45 minutos se detuvo la agitación. El sobrenadante se decantó después de asentarse el catalizador, y se añadió después una solución acuosa que contenía NaOH al 50% en peso (aproximadamente 50 ml) a la suspensión resultante (ésto se describe a veces en la técnica como "intercambio de Sullivan").

- 35 Durante esta deposición de cobre, el color de la solución que contenía el níquel Raney® cambio de azul (surgiendo el color azul por la presencia de iones de Cu^{2+}) a verde (surgiendo el color verde por la presencia de iones de níquel), evidenciando de este modo el desplazamiento de níquel por cobre. La Tabla 1 muestra los datos de espectroscopia UV/Vis en diversos puntos durante la deposición de cobre de 45 minutos. Como se puede observar, el punto final de la deposición se podría determinar de forma conveniente monitorizando la longitud de onda de la absorbancia máxima (λ_{max}) y/o la absorbancia de la longitud de onda máxima, estabilizándose ambas a medida que se aproxima el punto final.

Tabla 1

Datos de UV/Vis de Seguimiento de la Captación de Cobre por Esponja de Níquel Activada por Molibdeno		
Tiempo (min.)	λ_{max} (nm)	Absorbancia (λ_{max})
0,5	796	2,20
3	796	1,18
9	784	1,00
20	750	0,73
33	740	0,46
45	736	0,41

- 40 **Ejemplo 2: Uso del catalizador del Ejemplo 1 para deshidrogenar dietanolamina para formar la sal disódica del ácido iminodiacético**

La deshidrogenación de dietanolamina se llevó a cabo en un reactor de autoclave de 300 ml construido por Hastelloy C (aleación basada en níquel de alta resistencia) y equipado con un regulador de contrapresión, medidores de flujo

másico de H₂, y un recipiente de carga que permitía a los reactivos y al agua de aclarado su adición al reactor en gas inerte.

El reactor se lavó abundantemente con argón (cuando se lleva a cabo esta reacción en una escala comercial, sería preferente el N₂). Después, la cantidad total del catalizador preparado en el Ejemplo 1 se suspendió en una solución acuosa que contenía NaOH al 50% en peso de (61,5g). Esta suspensión se purgó con N₂, y se introdujo en el reactor, junto con agua desionizada purgada con N₂ (40 ml) y una solución acuosa purgada con N₂ que contenía un 78,95% de dietanolamina (47,5 g). Después se selló el reactor y se lavó abundantemente con N₂. Durante la reacción, la mezcla se agitó continuamente, la presión se mantuvo a 931 kPa usando el regulador de contrapresión, y la temperatura se mantuvo a 150 °C. Cuando disminuyó la generación de H₂ de la reacción hasta 0,3 l/h, se enfrió el reactor, y se añadió agua desionizada burbujeada con N₂ (80 ml) al reactor. Después el líquido en el reactor se drenó y se recogió en forma de producto. Después, el catalizador se aclaró dos veces más con agua desionizada burbujeada con N₂ (porciones de 80 ml). Esta agua de aclarado también se recogió en forma de producto. Posteriormente, se llevó a cabo una segunda deshidrogenación introduciendo las mismas cantidades de dietanolamina, NaOH, y agua burbujeadas con N₂ en el reactor y llevando a cabo la reacción y la recuperación del producto de la misma manera que en el primer ciclo.

Se analizaron los productos de ambos ciclos usando cromatografía líquida de alta presión ("HPLC"). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Rendimiento del Catalizador Preparado en el Ejemplo 1 en la Deshidrogenación de Dietanolamina			
Nº de Ciclo	Tiempo de Ciclo (h)	Rendimiento de la Sal Disódica del Ácido Iminodiacético	Rendimiento de la Sal Sódica de Glicina
1	4,4	77,1%	4,3%
2	4,4	88,3%	4,2%

Ejemplo 3: Deposición por desplazamiento de un recubrimiento de cobre sobre un soporte de esponja de níquel en presencia de EDTA

Se formó una mezcla mezclando (1) CuSO₄·5H₂O de pureza del reactivo (5,89 g, equivalente a 1,5 g de Cu) (Mallinckrodt), (2) una solución acuosa que contenía NaOH al 50% en peso (15,1 g), (3) EDTA (13,80 g) (de Aldrich Chemical Co.), y (4) agua desionizada (50 ml). Esta mezcla a temperatura ambiente durante un periodo de 65 minutos se añadió gota a gota a una suspensión agitada mecánicamente que se había preparado previamente mezclando (1) esponja de níquel Raney® 3201 activada por molibdeno (7,54 g) (de W.R. Grace & Co.) en 50 ml de agua, (2) EDTA (20,69 g), (3) una solución acuosa que contenía NaOH al 50% en peso (22,66 g), y (4) agua desionizada (500 ml). Después de aproximadamente 10 minutos de agitación adicional, el sobrenadante se decantó, y se añadió una solución acuosa de NaOH al 50% en peso (50 ml) a la suspensión restante.

Ejemplo 4: Uso del catalizador del Ejemplo 3 para deshidrogenar dietanolamina para formar la sal disódica del ácido iminodiacético

La deshidrogenación de dietanolamina se llevó a cabo usando las mismas condiciones de reacción que en el Ejemplo 2, excepto en que se usó el catalizador del Ejemplo 3. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Rendimiento del Catalizador Preparado en el Ejemplo 3 en la Deshidrogenación de Dietanolamina			
Nº de Ciclo	Tiempo de Ciclo (h)	Rendimiento de la Sal Disódica del Ácido Iminodiacético	Rendimiento de la Sal Sódica de Glicina
1	3,5	83,5%	2,8%
2	4,0	83,9%	3,2%

Ejemplo 5: Deposición por desplazamiento de un recubrimiento de cobre sobre un soporte de esponja de níquel reducido previamente, sin activar

Se añadió una solución acuosa que contenía NaBH_4 al 12% en peso en NaOH 14 M (aproximadamente 21 g) (de Aldrich Chemical Co.) agua desionizada (200 ml), y después se burbujeó con N_2 . La solución resultante se añadió después a la esponja de níquel Raney® 2800 no activada (9,20 g) (de W.R. Grace & Co.) en 50 ml de agua, y la mezcla resultante se agitó durante 35 minutos. El sobrenadante se decantó posteriormente, y se añadió agua desionizada (200 ml) a la suspensión restante. Esta mezcla se mezcló después con una segunda mezcla que se preparó mezclando sal de Rochelle (3,5 g) (de Aldrich Chemical Co.), agua desionizada (500 ml), y ácido L-tartárico (2,1 g) (Aldrich). El ácido L-tartárico se usó para tamponar la solución a un pH de 3. Se reanudó la agitación, y se añadió después gota a gota una mezcla burbujeada con nitrógeno que contenía $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de pureza de reactivo (7,23 g, equivalente a 1,84 g Cu) (de Mallinckrodt) en 100 ml de agua durante 50 minutos. La mezcla resultante se agitó durante un periodo adicional de 15 minutos. El sobrenadante después se decantó, y el catalizador se lavó con agua desionizada (200 ml) antes de la mezcla con una solución acuosa de NaOH al 50% en peso (50 ml).

Ejemplo 6: Uso del catalizador del Ejemplo 5 para deshidrogenar dietanolamina para formar la sal disódica del ácido iminodiacético

La deshidrogenación de dietanolamina se llevó a cabo usando las mismas condiciones de reacción que en el Ejemplo 2, excepto en que se usó el catalizador del Ejemplo 5. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Rendimiento del Catalizador Preparado en el Ejemplo 5 en la Deshidrogenación de Dietanolamina			
Nº de Ciclo	Tiempo de Ciclo (h)	Rendimiento de la Sal Disódica del Ácido Iminodiacético	Rendimiento de la Sal Sódica de Glicina
1	1,9	78,6%	2,5%
2	2,5	73,1%	4,0%

Ejemplo 7: Deposición por desplazamiento de un recubrimiento de cobre sobre soportes de esponja de níquel sin activar tratados previamente con acetona

Se añadió una mezcla que contenía esponja de níquel Raney® 4200 no activada (14,13 g) (de W.R. Grace & Co.) y agua (50 ml) a una solución de agua desionizada (75 ml) y acetona (75 ml). Se usó la acetona para retirar el hidrógeno absorbido en el níquel, lo que conduce a un revestimiento rápido indeseado, asegurando así que todo el cobre se depositara mediante revestimiento no electrolítico. La mezcla resultante se agitó al aire durante una hora, y después se mezcló con una segunda mezcla que se había preparado mezclando (1) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de pureza de reactivo (3,89 g, equivalente a 0,99 g Cu) (de Mallinckrodt), (2) tartrato potásico (10,0 g), (3) una solución acuosa que contenía NaOH al 50% en peso (3,13 g), y (4) agua desionizada (100 ml). La agitación continuó durante un periodo adicional de 10 minutos. Se permitió que el catalizador se asentara, y se decantó el sobrenadante. El catalizador se lavó posteriormente dos veces con una solución acuosa de NaOH al 50% en peso (50 ml). Después, el catalizador se colocó en una solución acuosa de NaOH al 50% en peso (36,5 g).

Ejemplo 8: Uso del catalizador del Ejemplo 7 para deshidrogenar dietanolamina para formar la sal disódica del ácido iminodiacético

La deshidrogenación de dietanolamina se llevó a cabo usando las mismas condiciones de reacción que en el Ejemplo 2, excepto en que se usó el catalizador del Ejemplo 7. El catalizador también se usó durante 10 ciclos en vez de solamente en 2 ciclos. Los resultados se muestran en la Tabla 5. Aunque el primer ciclo produjo un producto líquido con un color azul (indicando la presencia de cobre lixiviado), los productos líquidos de los 9 ciclos restantes fueron por lo general transparentes.

Tabla 5

Rendimiento del Catalizador Preparado en el Ejemplo 7 en la Deshidrogenación de Dietanolamina			
Nº de Ciclo	Tiempo de Ciclo (h)	Selectividad de la Sal Disódica del Ácido Iminodiacético	Selectividad de la Sal Sódica de Glicina
1	2,6	82,5%	5,8%

(continuación)

Nº de Ciclo	Tiempo de Ciclo (h)	Selectividad de la Sal Disódica del Ácido Iminodiacético	Selectividad de la Sal Sódica de Glicina
2	3,0	92,0%	6,1%
3	2,6	92,2%	6,0%
4	3,0	92,1%	6,2%
5	2,6	90,9%	5,9%
6	3,8	90,8%	6,3%
7	3,7	91,2%	6,0%
8	3,8	90,1%	6,2%
9	3,6	91,5%	5,8%
10	3,6	91,9%	5,9%

Ejemplo 9: Revestimiento no electrolítico de cobre sobre un soporte de esponja de níquel

Se añadió una mezcla que contenía esponja de níquel Raney® 2800 (9,09 g) (de W.R. Grace & Co.) y agua (50 ml) a agua desionizada (150 ml) y acetona (150 ml). La mezcla resultante se agitó con burbujeo continuo de nitrógeno durante una hora. Después, el sobrenadante se decantó. Se preparó una segunda mezcla mezclando (1) CuSO₄·5H₂O de pureza de reactivo (4,99 g, equivalente a 1,34 g Cu) (de Mallinckrodt), (2) EDTA (6,27 g), (3) una solución acuosa que contenía NaOH al 50% en peso (5,15 g), y (4) agua desionizada (450 ml). Esta mezcla se burbujeó con N₂ y se añadió a la suspensión de esponja restante. A continuación, se añadió gota a gota hipofosfito sódico (NaH₂PO₂) (2,17 g) (de Aldrich Chemical Co.) durante una hora burbujeando continuamente la mezcla con N₂. La mezcla resultante se agitó después durante un breve adicional de 90 minutos con burbujeo continuo de N₂. El pH se elevó de 3,4 a 7 durante este tiempo, y los datos de espectroscopia UV/Vis mostraron que se retiraban 0,85 g de cobre de la solución (es decir, se revestían 0,85 g de cobre sobre la superficie de la esponja de níquel), formando de ese modo un catalizador que contenía un 8,6% de cobre. Al aumentar la velocidad de revestimiento, se añadió hidrato de hipofosfito sódico (1 g), y continuó la agitación durante otros 30 minutos. Finalmente, el sobrenadante se decantó, y se sustituyó por una solución acuosa que contenía NaOH al 50% en peso (50 ml).

Ejemplo 10: Uso del catalizador del Ejemplo 9 para deshidrogenar dietanolamina para formar la sal disódica del ácido iminodiacético

La deshidrogenación de dietanolamina se llevó a cabo usando las mismas condiciones de reacción que en el Ejemplo 2, excepto en que se usó el catalizador del Ejemplo 9. El catalizador también se usó durante 3 ciclos en vez de 2 ciclos (aunque el primer ciclo se detuvo debido a una fuga). Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

Rendimiento del Catalizador Preparado en el Ejemplo 9 en la Deshidrogenación de Dietanolamina			
Nº de Ciclo	Tiempo de Ciclo (h)	Rendimiento de la Sal Disódica del Ácido Iminodiacético	Rendimiento de la Sal Sódica de Glicina
2	3,8	79,8%	5,4%
3	4,4	72,9%	4,9%

Ejemplo 11: Revestimiento no electrolítico de esponja de níquel con cobre EDTA a una temperatura elevada usando hipofosfito sódico como agente reductor

Se pusieron en contacto nitrato de cobre hemipentahidratado (aproximadamente 5,0 g) (de Aldrich), EDTA (6/3 gpf) (Aldrich), y una solución acuosa de NaOH al 50% en peso (5,1 g) con agua desionizada (400 ml) en un vaso de precipitados agitado mecánicamente envuelto con cinta térmica. Mientras que la mezcla se burbujeaba con N₂, se añadió hipofosfito sódico hidratado (7 g) y la mezcla se calentó hasta aproximadamente 60 °C. Se añadió a la mezcla Raney® 2800 (aproximadamente 9,1 g) (de W.R. Grace & Co.) en 50 ml de agua, que, a su vez, se agitó durante 30 minutos. Después, se añadió lentamente una solución de hipofosfito sódico hidratado (5 g) en agua

desionizada (50 ml) durante 20 minutos. La agitación se detuvo cinco minutos después de la adición de hipofosfito sódico hidratado. Posteriormente, se decantó el sobrenadante, y se añadió NaOH al 50% en peso (50 ml) a la suspensión de catalizador.

5 **Ejemplo 12: Uso del catalizador del Ejemplo 11 para deshidrogenar dietanolamina para formar la sal disódica del ácido iminodiacético**

La deshidrogenación de dietanolamina se llevó a cabo usando las mismas condiciones de reacción que en el Ejemplo 2, excepto en que se usó el catalizador del Ejemplo 11. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7

Rendimiento del Catalizador Preparado en el Ejemplo 11 en la Deshidrogenación de Dietanolamina			
Nº de Ciclo	Tiempo de Ciclo (h)	Rendimiento de la Sal Disódica del Ácido Iminodiacético	Rendimiento de la Sal Sódica de Glicina
1	3,1	79,0%	3,0%
2	3,6	78,6%	3,3%

10 **Ejemplo 13: Revestimiento no electrolítico de esponja de níquel con cobre en un disolvente no acuoso en presencia de etóxido sódico (agente reductor) y etilendiamina (quelante) después de tratamiento con borohidruro sódico para retirar los óxidos superficiales**

Se disolvieron básicamente cloruro de cobre (II) dihidratado (aproximadamente 6,17 g) (de Aldrich), etilendiamina (4,35 g) (de Aldrich) en etanol absoluto (250 ml) dando una solución de color púrpura con algún sólido en suspensión. Se suspendió Raney® 2800 (aproximadamente 9,20 g) (de W.R. Grace & Co.) en agua (50 ml) y después se añadió a una mezcla agitada mecánicamente de agua (100 ml) y NaBH₄ al 12% en NaOH 14 M (12,7 g) (Aldrich). Apareció un burbujeo vigoroso de hidrógeno durante aproximadamente 3 minutos. Después de 5 minutos, se detuvo la agitación y se decantó el sobrenadante. Se llevaron a cabo dos adiciones de etanol (100 ml cada una) seguidas de agitación vorticial y decantación para intercambiar la fase acuosa con el disolvente etanol. Se añadió la suspensión de cobre/etilendiamina, seguido de agitación y burbujeo de nitrógeno. Se cargó etóxido sódico al 21% en etanol (aproximadamente 7,4 g) (de Aldrich) en un embudo de adición y se añadió gota a gota durante una hora hasta que el color de sobrenadante fue azul pálido. Después se decantó el sobrenadante y el catalizador se aclaró dos veces con agua (200 ml) para eliminar el etanol y el cloruro sódico residuales. Después, se añadió una solución de NaOH al 50% (50 ml).

20 **Ejemplo 14: Uso del catalizador del Ejemplo 13 para deshidrogenar dietanolamina para formar la sal disódica del ácido iminodiacético**

25 La deshidrogenación de dietanolamina se llevó a cabo usando las mismas condiciones de reacción que en el Ejemplo 2, excepto en que se usó el catalizador del Ejemplo 13. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

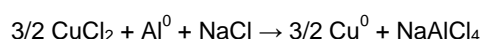
Tabla 8

Rendimiento del Catalizador Preparado en el Ejemplo 13 en la Deshidrogenación de Dietanolamina			
Nº de Ciclo	Tiempo de Ciclo (h)	Rendimiento de la Sal Disódica del Ácido Iminodiacético	Rendimiento de la Sal Sódica de Glicina
1	3,2	85,9%	5,5%
2	3,1	84,7%	3,9%

30 **Ejemplo 15: Preparación de una esponja de Cobre/Níquel**

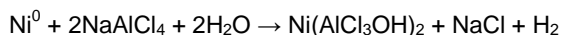
El propósito de este experimento es preparar una esponja mixta de cobre/níquel. Sin ligarse a ninguna teoría en particular, los Solicitantes creen actualmente que el cobre puede revestir más uniformemente dicha esponja (respecto al revestimiento de cobre sobre una esponja de níquel puro) debido a que la superficie rica en cobre de la esponja mixta de cobre/níquel tiene más sitios de nucleación de cobre para el revestimiento.

Se preparó la esponja mediante desplazamiento de aluminio utilizando cloruro de cobre en una aleación 50/50 (p/p) de níquel/aluminio en presencia de una sal (NaCl) para evitar que el aluminio volviera a precipitar:



Aunque se podría haber llevado a cabo el desplazamiento del aluminio de manera alternativa usando, por ejemplo, una sal de cobre de un agente quelante (por ejemplo, la sal de cobre de EDTA o tartrato de cobre) y una base, tales técnicas alternativas son típicamente más complicadas y más lentas.

5 Se pesó una aleación de Ni/Al en polvo seco 50/50 (p/p) (aproximadamente 20,0 g) ("aleación de tipo Raney," n° de cat. 22, 165-1, Aldrich) y se almacenó en atmósfera de N₂. Se disolvió CuCl₂·2H₂O (aproximadamente 94,8 g) (de Aldrich) en agua desionizada (300 ml) y después se mezcló con una solución que contenía NaCl (64,98 g) en agua (200 ml). Mientras que se agitaba mecánicamente este vaso en atmósfera de N₂, se añadió hielo (aproximadamente 400 g), lo que redujo la temperatura -5 °C (esto no causó precipitación). El pH de la mezcla resultante fue 2,1. A continuación, se añadió la aleación de Ni/Al a la mezcla de una vez. Se agitó la mezcla durante 30 minutos con burbujeo continuo de N₂, durante dicho tiempo la temperatura aumentó a 18 °C y el pH aumentó a 3,4. La solución era de color verde pálido debido a la oxidación ácida del níquel:



15 Se detuvo la agitación, se decantó el sobrenadante y se lavó el catalizador con tres porciones de agua desionizada burbujeada con N₂ (150 ml cada una). El catalizador era mayoritariamente de color rojo cobre muy oscuro, pero se observaron también finos negros, muchos de los cuales se perdieron durante la decantación. El catalizador se agitó durante 3 horas en una solución que contenía NaOH al 50% (50 g) en agua desionizada (600 ml) con burbujeo continuo de N₂ para completar la hidrólisis del aluminio. El color del catalizador cambió a un amarillo-marrón uniforme, indicando que la superficie era Cu₂O. El catalizador se aclaró con dos porciones de agua desionizada burbujeada con N₂ (250 ml cada una) y después se almacenó en agua.

20 **Ejemplo 16: Deposición de un revestimiento de cobre sobre la esponja de cobre/níquel del Ejemplo 15 mediante deposición por desplazamiento**

25 Se suspendió la esponja de cobre/níquel del Ejemplo 15 (aproximadamente 14,7 g) en una mezcla burbujeada con N₂ que contenía NaBH₄ al 12% en NaOH 14 M (30 g) y agua (300 ml). Se agitó la mezcla resultante durante 10 minutos para reducir cualquier óxido en el níquel. El sobrenadante se decantó después, y el catalizador se aclaró con dos porciones de agua (150 ml cada una). Se añadió después una solución burbujeada con N₂ de sulfato de cobre pentahidratado (23,57 g) en agua (250 ml) para desplazar el níquel sobre la superficie de la esponja por cobre. Después de una hora de agitación, el sobrenadante de color azul se decantó y el catalizador se aclaró con agua (150 ml) y después se intercambió el disolvente por NaOH al 50%.

30 **Ejemplo 17: Uso de los catalizadores del Ejemplo 15 y del Ejemplo 16 para deshidrogenar dietanolamina para formar la sal disódica del ácido iminodiacético**

35 Este experimento compara el rendimiento de la deshidrogenación de dietanolamina de los catalizadores de los Ejemplos 15 y 16. Las reacciones de deshidrogenación se llevaron a cabo en las condiciones de reacción que se han descrito en el Ejemplo 2 usando 9,2 g del catalizador de esponja cobre/níquel del Ejemplo 15 en el primer desarrollo y 9,2 g de la esponja de cobre/níquel revestida con cobre del Ejemplo 16 en el segundo desarrollo. A diferencia del Ejemplo 2, el reactor se enfrió cuando el flujo de H₂ disminuyó a 0,4 l/h en vez de 0,3 l/h. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9

Rendimiento de los Catalizadores Preparados en los Ejemplos 15 y 16 en la Deshidrogenación de Dietanolamina			
Catalizador	Tiempo de Ciclo (h)	Rendimiento de la Sal Disódica del Ácido Iminodiacético	Rendimiento de la Sal Sódica de Glicina
esponja de cobre/níquel del Ejemplo 15	4,5	69,4%	3,4%
esponja de cobre/níquel recubierta con cobre del Ejemplo 16	4,4	58,8%	4,0%

Ejemplo 18: Preparación de una esponja de cobre/cobalto

Este ejemplo demuestra la preparación de un catalizador de esponja de aleación de cobre/cobalto que tiene una relación en peso de cobre a cobalto de 3:1.

40 Se introdujo una aleación (semanalmente 1 g) que contenía un 52,1% en peso de aluminio, 35,2% en peso de cobre, y 12,6% en peso de cobalto, preparada por Grace Davison, en un reactor de níquel Fluitron de 18,9 l. Posteriormente, se añadió lentamente una solución acuosa que contenía NaOH (3,07 g) y agua (8 l) a través de un embudo de adición. Para facilitar la adición, se aplicó un ligero vacío al reactor. Se purgó el sistema 3 veces con N₂,

después se calentó a 160 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 2 horas con agitación. Después, se enfrió la mezcla a 80 °C y después se purgó 3 veces más con N₂ antes de abrir el reactor. Se realizaron cuatro de dichos desarrollos de hidrólisis de aleación, produciendo en última instancia un total de 1787 g de catalizador activado. Se retiraron los finos con un tamiz de malla 14.

5 Ejemplo 19: Uso del catalizador del Ejemplo 18 para deshidrogenar dietanolamina para formar sal disódica de ácido iminodiacético

La esponja catalítica del Ejemplo 18 se envasó húmeda en una columna vertical de 1,89 l equipada con rastreadores de vapor caliente, un condensador, una línea de salida de gas con un regulador de contrapresión. Se añadieron DEA (aproximadamente 4,5 kg (42,8 moles)) a 80 °C, hidróxido sódico al 50% en agua (aproximadamente 7,2 kg (90,0 moles)), y agua (1,06 kg) a un reactor de 19 litros. El reactor se selló, se lavó abundantemente 3 veces con N₂, y se presurizó con N₂ a 931 kPa. Posteriormente, los contenidos se agitaron y se calentaron. Cuando la temperatura alcanzó 70 °C, del vapor se prendió en la columna vertical. Cinco minutos después, los contenidos del reactor de 19 litros se distribuyeron a través de la columna a una velocidad de 3 Kg/min. Se permitió que la temperatura de la columna aumentara hasta 160 °C, y después se mantuvo a esa temperatura hasta que aproximadamente 1089 Kg de líquido hubieran pasado a través la columna. Se detuvieron el bombeo y el calentamiento.

La Tabla 10 muestra los resultados de los ciclos repetidos de este catalizador. Se podría indicar que el desarrollo 1 fue demasiado corto y el desarrollo 12 fue demasiado largo. De este modo, los resultados de estos desarrollos 1 y 12 no son representativos para el rendimiento general del catalizador.

Tabla 10

Rendimiento de los Catalizadores Preparados en el Ejemplo 18 en la Deshidrogenación de Dietanolamina				
Nº Desarrollo	Tiempo de reacción (h)	Kilogramos A Través de la Columna	Rendimiento de la Sal Disódica del Ácido Iminodiacético	Rendimiento de la Sal Sódica de Glicina
1	3,00	36,29	61,10%	1,09%
2	5,47	431,82	98,30%	1,67%
3	5,05	630,05	90,48%	1,41%
4	6,65	1055,07	90,14%	1,60%
5	5,32	907,19	89,18%	2,03%
6	6,38	907,19	92,37%	1,77%
7	5,37	907,19	90,90%	1,77%
8	6,76	907,19	96,16%	1,65%
9	4,78	906,29	91,95%	1,56%
10	5,86	997,91	89,68%	1,68%
11	6,72	299,37	89,58%	1,46%
12	19,82	3380,21	94,88%	3,86%
13	6,16	1052,80	93,59%	1,68%

Ejemplo 20: Efecto de la cantidad de carga de cobre cuando se recubre un soporte metálico

Se prepararon tres catalizadores mediante revestimiento no electrolítico de esponja de níquel (Raney® 4200, Grace Davison) con cobre-EDTA utilizando diferentes cargas de cobre. Para cada catalizador, se preparó una mezcla desulfato de cobre pentahidratado, 1,1 equivalentes de EDTA (basado en moles de cobre) y NaOH al 50% (40 g) en agua (400 ml), y se burbujeó con N₂. Se suspendió la esponja de níquel en agua (200 g) y se añadió gota a gota una mezcla que contenía NaBH₄ al 12% en peso en NaOH 14 M agitando y burbujeando con N₂. Se detuvo la adición de NaBH₄ cuando el sobrenadante era transparente, y se observaba burbujeo de H₂, es decir, cuando se añadieron aproximadamente 1,3 equivalentes de NaBH₄ (basado en moles de cobre). Las cantidades de los reactivos utilizados se dan en la Tabla 11.

Tabla 11

Preparación del Catalizador				
Carga de cobre	Esponja de níquel	CuSO ₄ ·5H ₂ O	EDTA	Tiempo de adición de NaBH ₄
10%	9,19 g en 200 g de H ₂ O	3,61 g	4,65 g	45 mm 45 min
15%	9,22 g en 200 g de H ₂ O	5,44 g	7,00 g	40 min
25%	9,27 g en 200 g de H ₂ O	9,09 g	11,71 g	25 min.

Se usaron los 3 catalizadores para deshidrogenar dietanolamina en las condiciones del Ejemplo 2. La Tabla 12 muestra los resultados.

Tabla 12

Tiempos de Ciclo y Niveles de Glicina para Diferentes Cargas de Cobre				
Carga de Cobre	Tiempos de Ciclo (h)		Rendimiento de la Sal de Glicina (%)	
	1° ciclo	2° ciclo	1° ciclo	2° ciclo
10%	1,9	3,0	5,6	7,8
15%	2,9	3,7	3,2	4,0
25%	3,9	No desarrollo	3,5	No desarrollo

Ejemplo 21: Preparación de una Esponja de Níquel Dopada con Cobre, recubierta con Cobre

5 Este ejemplo demuestra la deposición por desplazamiento electroquímico de cobre sobre un catalizador de esponja de níquel dopada con cobre en condiciones básicas seguido de deposición por desplazamiento electroquímico de cobre en condiciones ácidas.

10 Se suspendió un catalizador de esponja de níquel dopada con cobre (8,96 g), que tenía una composición inicial de 78,4% de Ni, 8,3% de Cu y 13,2% de Al (de W.R. Grace de Columbia, MD) en agua burbujeada con nitrógeno (300 ml). Se añadió una solución de NaBH₄ al 12% en NaOH 14 M a la suspensión para eliminar la oxidación superficial. Se agitó la suspensión durante 15 minutos con burbujeo de nitrógeno y se dejó asentar el catalizador. Se decantó el sobrenadante y se suspendió de nuevo el catalizador en agua burbujeada con nitrógeno (200 ml).

15 Se inició la deposición por desplazamiento electroquímico en condiciones básicas ajustando el pH de la suspensión de catalizador aproximadamente a 7 mediante la adición de ácido acético. Se añadió una solución de CuSO₄·5 H₂O (8,80 g, equivalente a 25% en peso con respecto al catalizador), EDTA tetrasódico dihidratado (17,60 g) y agua (150 ml) a la suspensión de catalizador. Se añadió gota a gota a esta mezcla una solución de NaOH 2,5 N (56 ml o 4,0 equivalentes) en agua (50 ml) con agitación continua y burbujeo de nitrógeno. El pH se elevó de 9,3 a 12,4. Se decantó después un sobrenadante casi transparente.

20 Inmediatamente después de la decantación de la solución de revestimiento anterior, se calentó en un baño de aceite a 95 °C una mezcla de ácido glucónico al 50% (27,6 g o 2,0 equivalentes), NaOH 2,5 N (5,6 ml o 0,4 equivalentes) y agua (400 ml) y se añadió al catalizador. Se añadió gota a gota una solución de sal de cobre que contenía CuSO₄·5H₂O (8,80 g) disuelta en agua (100 ml) a la suspensión de catalizador durante 30 minutos con agitación continua y burbujeo de nitrógeno. Durante la adición de sal de cobre, se enfrió la suspensión de catalizador de 67 °C a 30 °C y el pH de la suspensión cayó de 3,3 a 2,6. Se decantó después un sobrenadante de color azul verdoso y se intercambió el disolvente del catalizador por NaOH al 50% burbujeado con nitrógeno para transferir a un reactor de deshidrogenación.

Ejemplo 22: Uso del catalizador del Ejemplo 21 para deshidrogenar dietanolamina para formar sal disódica de ácido iminodiacético

Este ejemplo demuestra el uso del catalizador preparado en el Ejemplo 21 para deshidrogenar dietanolamina para formar sal disódica de ácido iminodiacético.

30 La deshidrogenación de dietanolamina se llevó a cabo en un reactor de autoclave de 300 ml construido por Hastelloy C (aleación basada en níquel de alta resistencia) y equipado con un regulador de contrapresión, medidores de flujo

5 másico de H₂, y un recipiente de carga que permitía a los reactivos y al agua de aclarado su adición al reactor en gas inerte. El reactor se lavó abundantemente con argón (cuando se lleva a cabo esta reacción en una escala comercial, sería preferente el N₂). Después, se suspendió la cantidad total del catalizador preparado en el Ejemplo 21 en una solución acuosa que contenía NaOH al 50% en peso de (61,5g). Esta suspensión se purgó con N₂, y se introdujo en el reactor, junto con agua desionizada purgada con N₂ (40 ml) y una solución acuosa purgada con N₂ que contenía un 78,95% de dietanolamina (47,5 g). Después el reactor se selló y se lavó abundantemente con N₂.

10 La reacción se desarrolló durante 11 ciclos de reacción como se muestra en la Tabla 13. Durante cada ciclo de reacción, la mezcla se agitó continuamente, y la temperatura y la presión se mantuvieron básicamente constantes. En el punto final de cada ciclo de reacción, el reactor sencillo, y se añadió agua desionizada burbujeada con N₂ (80 ml) al reactor. Después se drenó el líquido en el reactor y se recogió en forma de producto. Después, el catalizador se aclaró dos veces más con agua desionizada burbujeada con N₂ (80 ml en porciones). También se recogió el agua de aclarado en forma de producto. Después el catalizador se sometió a los ciclos de reacción adicionales introduciendo en el reactor las mismas cantidades de dietanolamina burbujeada con N₂, NaOH, y agua y se llevó a cabo la reacción y la recogida del producto de la misma manera que en el primer ciclo.

15 Después de llevar a cabo las 11 series de reacción que se han descrito anteriormente y en la Tabla 13, el catalizador tenía una composición global del 57,6% de Ni, 36,3% de Cu y 6,1% de Al.

Tabla 13

Rendimiento del Catalizador del Ejemplo 21 en la Deshidrogenación de Dietanolamina						
Ciclo	Temp (°C)	P(kPa)	Punto Final	Tiempo	Glicina (%)	IDA (%)
1	150	930,79	0,5 l/h	1:51	1,76	93,4
2	150	930,79	0,5 l/h	2:28	2,27	92,3
3	150	930,79	0,5 l/h	2:44	2,27	92,1
4	150	930,79	0,5 l/h	2:58	2,18	90,9
5	150	930,79	0,9 l/h	2:56	1,88	91,2
6	145	930,79	0,5 l/h	3:46	1,80	93,1
7	A	930,79	0,5 l/h	4:00	1,61	92,3
8	150	689,48	abortado	----	----	----
9	150	689,48	0,5 l/h	3:15	1,93	95,2
10	150	689,48	0,5 l/h	3:02	1,74	95,8
11	145	689,48	0,5 l/h	4:00	1,64	95,7

A = temperatura inicial 145 °C, se eleva a 150 °C a mitad de camino a través del desarrollo

Ejemplo 23: Revestimiento no electrolítico de esponja de níquel con cobre en un disolvente no acuoso

Este ejemplo demuestra el revestimiento no electrolítico de cobre sobre un catalizador de esponja de níquel utilizando un disolvente no acuoso.

20 Se deshidrató esponja de níquel (15 g) mediante lavado y decantación secuencial con una solución acuosa de gluconato sódico al 5%, THF y tolueno. Se suspendió después el catalizador en una solución que contenía 10% de ión de Cu en forma de neodecanoato de Cu (II) en tolueno (24,8 g), etilendiamina (1,76 g) y tolueno (21 ml).

25 Se cargó después la suspensión de catalizador en un reactor de hidrogenación. Se purgó el casquete de gas del reactor con N₂ y H₂. Se inició el revestimiento no electrolítico agitando la suspensión densa a un intervalo de 172-310 kPa de H₂ durante 3 horas, aumentando linealmente la temperatura dentro del reactor de 25 °C a 80 °C. El H₂ consumido durante la reacción se reemplazó para mantener la presión en el reactor.

Después de completar la reacción, se enfrió el reactor a temperatura ambiente y se purgó el casquete de gas con N₂. Se decantó el sobrenadante, que tenía un color tostado claro. Se suspendió después el catalizador en otra solución de ión de cobre idéntica a la descrita anteriormente y se repitió el procedimiento de revestimiento.

- 5 Después de la segunda ronda de revestimiento no electrolítico, se enfrió el reactor, se purgó el casquete de gas con N₂ y se decantó el sobrenadante, que tenía de nuevo un color tostado claro. Se lavó después secuencialmente el catalizador con tolueno, THF, NaOH acuoso al 1% y agua.

Ejemplo 24: Uso del catalizador del Ejemplo 23 para deshidrogenar dietanolamina para formar sal disódica de ácido iminodiacético

- 10 La deshidrogenación de dietanolamina se llevó a cabo usando catalizador del Ejemplo 23 en las condiciones de reacción del Ejemplo 2. Los resultados se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14

Rendimiento del Catalizador del Ejemplo 23 en la Deshidrogenación de Dietanolamina			
Nº de Ciclo	Tiempo de Ciclo (h)	Rendimiento de la Sal Disódica del Ácido Iminodiacético	Rendimiento de la Sal Sódica de Glicina
1	3,3	85,4%	2,67%
2	4,5	87,2%	2,99%

Ejemplo 25: Preparación de un Catalizador de Esponja de Níquel dopada con Cobre

- 15 Este ejemplo describe la preparación de un catalizador de esponja de Ni dopada con Cu que se suministró por la Davison Division de W.R. Grace y Co. El procedimiento de preparación se proporcionó al cesionario del mismo para uso en la descripción del catalizador. Como se explica adicionalmente en el presente documento, este catalizador es útil sin modificación adicional en la catálisis de la deshidrogenación de un alcohol primario tal como dietanolamina. Ventajosamente, se puede revestir también con Cu para producir un catalizador modificado que tiene una fase activa que contiene Cu, que es también útil en la catálisis de dichas reacciones.

- 20 Se mezclaron aluminio, níquel y cobre el polvo, proporcionando una mezcla que contiene 50% en peso de Al, 45% en peso de Ni y 5% en peso de Cu. Se dispuso la mezcla en un crisol/molde de grafito y se calentó en un horno en atmósfera de argón formando una aleación. El horno alcanzó una temperatura máxima de 1600 °C durante un periodo de 4 horas, y se mantuvo esta temperatura pico durante 15 minutos adicionales. Se enfrió después la aleación resultante a temperatura ambiente en atmósfera de Ar durante un periodo de 3 horas.

Se trituro después la aleación y se molió hasta polvo, y se tamizó utilizando un tamiz patrón de los Estados Unidos de América de malla 270. El polvo que pasaba a través del tamiz de malla 270 se activó posteriormente.

- 25 La activación del catalizador comprendía añadir gradualmente, con agitación, la aleación en polvo a un recipiente que contenía una solución de NaOH al 30% en peso en agua. La relación de polvo de aleación a solución de NaOH era de 0,22:1 en peso. Se añadió la aleación a la solución y después se digirió (agitada y calentada adicionalmente) durante un periodo total de 4 horas y 15 minutos. La temperatura de la solución durante la adición de aleación y la digestión estaba en el intervalo de aproximadamente 95 a aproximadamente 105 °C.

- 30 Después de la digestión, el catalizador se lavó con agua mediante un procedimiento decantación hasta que el pH hasta que el pH de la suspensión alcanzó 9. El catalizador resultante tenía una composición en función del peso de 77,0% de Ni, 8,9% de Cu y 13,8% de Al. El tamaño de partícula promedio fue 23 micrómetros según lo determinado por el procedimiento de dispersión de la luz de Malvern después de 30 segundos de la dispersión por ultrasonidos.

- 35 El procedimiento anterior se repitió usando una mezcla metálica inicial de un 50% en peso de Al, un 43% en peso de Ni y un 7% de Cu. La esponja de níquel resultante adulterada con cobre tenía una composición en función del peso de un 69,5% de Ni, 11,2% de Cu y 18,9% de Al.

Ejemplo 26: Preparación de un catalizador de esponja de aleación de cobre dopado con cinc

- 40 Este ejemplo describe la preparación de una aleación de Cobre adulterada con un catalizador de esponja de Zn que fue suministrado por la Davison Division de W.R. Grace y Co. Se proporcionó el procedimiento de preparación al cesionario del mismo para su uso en la descripción del catalizador. Como se ha explicado adicionalmente en el presente documento, este catalizador es útil sin modificación adicional en la catálisis de la deshidrogenación de un alcohol primario tal como la dietanolamina. Ventajosamente, también se puede recubrir con Cu para producir un catalizador modificado que tiene una fase activa que contiene Cu examen es útil en la catálisis de tales reacciones.

- 5 Se mezclaron aluminio, níquel, cinc y cobre en polvo para proporcionar una mezcla que contenía un 50% en peso de Al, 42,5% en peso de Ni, 2,5% en peso de Zn y 5% en peso de Cu. La mezcla se colocó en un crisol/molde de grafito y se calentó en un horno en atmósfera de argón para formar una aleación. El horno alcanzó una temperatura máxima de 1000 °C durante un periodo de 4 horas y estático de temperatura se mantuvo durante un periodo adicional de 15 minutos. La aleación resultante después se enfrió a temperatura ambiente en Ar durante un periodo de 3 horas.
- La aleación se trituró después y se movió hasta polvo, y se tamizó usando tamices patrón de los Estados Unidos de América de malla de 270. El polvo que pasaba a través del tamiz de malla 270 se activó posteriormente.
- 10 La activación del catalizador comprendía la adición gradual, con agitación, de la aleación en polvo a un recipiente que contenía un 35% en peso de solución de NaOH en agua. La relación de polvo de aleación a la solución de NaOH fue 0,26:1 en función del peso. Se añadió la aleación a la solución y después se digirió (se agitó y se calentó adicionalmente) durante un período total de 4 horas y 45 minutos. La temperatura de la solución durante la adición de la aleación osciló desde aproximadamente 95° hasta aproximadamente 110 °C.
- 15 Después de la digestión, el catalizador se lavó con agua mediante un procedimiento de decantación hasta que el pH de la suspensión alcanzó 9. El catalizador resultante tenía una composición en función del peso de 81,4% Ni, 6,3% Cu, 11,5% Al y 0,4% Zn. El tamaño de partícula promedio fue 24 micrómetros según lo determinado por el procedimiento de dispersión de la luz de Malvern después de 30 segundos de la dispersión por ultrasonidos.

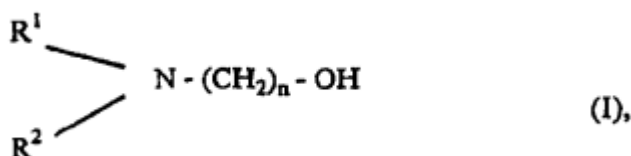
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de una sal de ácido carboxílico por deshidrogenación de un alcohol primario, procedimiento que comprende:

- 5 poner en contacto una mezcla alcalina que comprende dicho alcohol primario con un catalizador de deshidrogenación, y dicho catalizador comprende una fase activa que contiene cobre en la superficie de la misma y una estructura de apoyo que es resistente a la deformación en las condiciones de la reacción de deshidrogenación, y
 10 en el que dicha estructura de soporte comprende un material no quebradizo que tiene un límite elástico de al menos 100 MPa,
 y
 en el que dicha estructura de soporte comprende un metal que contiene al menos un 10% en peso de un metal que no es cobre, y
 en el que dicho soporte metálico comprende al menos un 10% en peso de un metal que no es cobre seleccionado del grupo que consiste en níquel y cobalto, y
 15 en el que dicho catalizador comprende un soporte de esponja metálica que tiene depositado sobre el mismo un estrato exterior que contiene cobre.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho catalizador comprende un catalizador particulado.

20 3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho alcohol primario comprende un compuesto que corresponde a la fórmula:



en la que n es un número entero que oscila de 2 a 20; y R¹ y R² son independientemente hidrógeno, hidrocarbilo, o hidrocarbilo sustituido.

25 4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha sal de ácido carboxílico comprende una sal de metal alcalino de (a) ácido iminodiacético, (b) glicina, o (c) una N-alquilo-glicina.

5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho procedimiento comprende adicionalmente la fosfometilación de dicha sal de ácido carboxílico para formar ácido N-(fosfometil)iminodiacético o una sal del mismo.

30 6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dicho procedimiento comprende adicionalmente la oxidación de dicho ácido N-(fosfometil)iminodiacético a N-(fosfometil)glicina o una sal de la misma.

7. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1 en el que el contenido de cobre de la esponja metálica es del 2% al 30% en peso de cobre y en el que el contenido de cobre de dicha fase activa supera el contenido de cobre de dicho soporte metálico.

35 8. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1 en el que dicho catalizador comprende un estrato superficial que comprende dicha fase activa, y dicho estrato superficial contiene entre 0,005 y 0,5 g de cobre por gramo de dicha estructura de soporte.

9. Una composición de catalizador que comprende una fase activa que contiene cobre en la superficie de la misma y una estructura de soporte que contiene al menos un 50% en peso de metal que no es cobre seleccionado del grupo que consiste en níquel y cobalto, y del 2% al 30% en peso de cobre,
 40 en la que dicha estructura de soporte comprende un material no quebradizo que tiene un límite elástico de al menos 100 MPa, y en la que dicho catalizador comprende un soporte de esponja metálica que tiene depositado sobre él un estrato externo que contiene cobre.

10. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dicha estructura de soporte comprende al menos un 50% de níquel.

45 11. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dicha estructura de soporte comprende al menos un 50% de cobalto.