

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 410 583**

51 Int. Cl.:

B01J 35/02 (2006.01)

B01J 29/072 (2006.01)

C07C 209/68 (2006.01)

C07C 211/08 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2004 E 04773764 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2013 EP 1738826**

54 Título: **Procedimiento para producir una amina terciaria**

30 Prioridad:

08.10.2003 JP 2003349740

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

02.07.2013

73 Titular/es:

**KAO CORPORATION (100.0%)
14-10, NIHONBASHI KAYABA-CHO 1-CHOME,
CHUO-KU
TOKYO 103-8210, JP**

72 Inventor/es:

**NISHIMURA, TORU;
HASEGAWA, SHOJI;
TABATA, OSAMU y
MATSUI, KUNIO**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 410 583 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 para producir una amina terciaria.

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un catalizador de tipo película para producir una amina terciaria y a un procedimiento para producir una amina terciaria usando el mismo.

Antecedentes de la invención

10 Las aminas grasas producidas a partir de sebo, aceite de coco, aceite de palma, etc. como material de partida son productos intermedios importantes en campos domésticos e industriales. Particularmente, las aminas terciarias grasas se convierten en sales de amonio cuaternario, etc. y se utilizan en una amplia variedad de aplicaciones tales como el campo de los acabados de suavizado de fibras, los agentes antiestáticos, las bases de aclarado, etc.

15 De manera convencional, se conoce un método en el que se usan un alcohol y una amina primaria o secundaria como material de partida para producir la amina terciaria correspondiente en la que se ha sustituido un átomo de hidrógeno unido al átomo de nitrógeno de la amina primaria o secundaria por un grupo alquilo y/o un grupo alqueno derivado del alcohol. El mecanismo de reacción es complicado, y no sólo una mera reacción de hidrogenación sino también se considera que avanzan simultáneamente reacciones de adición y deshidrogenación de aminas.

Por ejemplo, el documento JP-B 3-4534 (documento US 4625063 A1) da a conocer un método de obtención de una amina terciaria objetivo con alto rendimiento usando un catalizador basado en cobre/níquel/tercer componente.

20 Con respecto a la forma de un catalizador usado en un sistema de lecho fijo, se conoce bien de manera convencional un catalizador moldeado en forma de gránulos, fideos o pastillas. Se moldea la sustancia pulverulenta que tiene una actividad catalítica en la forma mencionada anteriormente mediante un método tal como compresión o extrusión para proporcionar un producto moldeado con una estructura que tiene innumerables poros en la misma para satisfacer tanto la forma a granel como un área superficial grande. Se da a conocer un catalizador moldeado de este tipo, por ejemplo, en el documento JP-A 6-211754.

25 Se conoce otra forma del catalizador usado en el sistema de lecho fijo, un catalizador monolítico. Por ejemplo, el documento JP-A 2003-176255 da a conocer un reactor que tiene un metal catalítico que se adhiere a la superficie de un monolito.

30 En la tecnología de catalizador monolítico o de panal de abeja, se encuentra una descripción técnica sobre las estructuras de poros de los catalizadores. Por ejemplo, el documento JP-A 2002-355554 (documento EP 1254715 A2) da a conocer un sustrato monolítico recubierto que contiene un recubrimiento por inmersión formado a partir de una disolución que forma un polímero que contiene alcohol furfúrico o a partir de un prepolímero que contiene una unidad polimerizable de alcohol furfúrico y un catalizador monolítico que tiene un metal catalítico depositado sobre el mismo.

35 En la tecnología de catalizador monolítico o de panal de abeja, se han realizado muchos exámenes para soportar una sustancia activa catalítica sobre un sustrato mediante recubrimiento, particularmente en el campo de los fotocatalizadores en los últimos años. Por ejemplo, el documento JP-A 9-271676 da a conocer un método de soporte de partículas de fotocatalizador, que incluye aplicar una dispersión de partículas de óxido de titanio en agua o en una disolución de aglutinante sobre un sustrato, luego secarlo, aplicar además una disolución de aglutinante sobre la capa de catalizador resultante y secarla.

40 El documento JP-A 2003-135972 da a conocer un fotocatalizador de película delgada poroso producido mediante el recubrimiento de un sustrato con una disolución de recubrimiento que contiene un material activo fotocatalítico y/o su precursor y un agente de sublimación y luego sublimar el agente de sublimación formando de ese modo poros.

Sumario de la invención

45 La presente invención proporciona un catalizador de tipo película tal como se define en las reivindicaciones 1 a 9 adjuntas para producir una amina terciaria, que se usa en la producción de una amina terciaria a partir de un alcohol y una amina primaria o secundaria como material de partida y un procedimiento para producir una amina terciaria, que incluye hacer reaccionar un alcohol con una amina primaria o secundaria en presencia del catalizador de tipo película según la reivindicación 10. La presente invención también proporciona el uso del catalizador de tipo película en la producción de una amina terciaria haciendo reaccionar un alcohol con una amina primaria o secundaria según la reivindicación 11.

50 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista esquemática de un aparato de reacción de lecho fijo con circulación usado en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1. En la figura, 1 es una columna de reacción, 2 es un tanque intermedio, 3 es una bomba, 4 es un conducto, 5 es un conducto y 6 es un condensador.

La figura 2 es una vista esquemática de un aparato de reacción de tanque de burbujeo usado en el ejemplo 2. En la figura, 7 es un tanque de reacción, 8 es un catalizador de tipo película, 9 es una placa filtrante, 10 es un conducto, 11 es un conducto y 12 es un condensador.

5 La figura 3 es una vista esquemática de un aparato de reacción de tanque de agitación usado en el ejemplo 3. En la figura, 13 es un tanque de reacción, 14 es un soporte de catalizador de tipo película de pilar cuadrado, 15 es una pala de agitación, 16 es un conducto, 17 es un conducto y 18 es un condensador

Descripción detallada de la invención

10 Aunque se use el catalizador en el documento JP-B 3-4534 citado anteriormente, son necesarias técnicas tales como agitación y burbujeo de gas para mezclar eficazmente los reactantes con el catalizador cuando se usa un procedimiento de sistema de lecho en suspensión usando el catalizador en una forma pulverulenta. En el procedimiento de sistema de lecho en suspensión, existe el problema de instalaciones y operaciones complejas tales como la necesidad de separación del producto del catalizador mediante filtración.

Por otro lado, puede mencionarse un sistema de lecho fijo como procedimiento que no requiere ni la operación de mezclar el catalizador mediante agitación, burbujeo de gas, etc. ni la separación del catalizador mediante filtración.

15 Cuando se usa el catalizador moldeado en el documento JP-A 6-211754 citado anteriormente en esta reacción para obtener el producto con una alta velocidad de reacción, se generan bastantes subproductos no deseados. Los subproductos no deseados incluyen no sólo cera o condensados de aldol generados por reacciones secundarias de un alcohol como material de partida sino también aminas terciarias producidas como subproductos de amoniaco, amina primaria o amina secundaria generadas mediante dismutación de una amina primaria o secundaria (como material de partida). Se han examinado extensamente las ventajas en técnicas para reacción selectiva para impedir la formación de estos subproductos, pero ha sido difícil llevar a cabo esta reacción de manera altamente selectiva mediante un procedimiento sencillo. Es decir, apenas se satisfacen simultáneamente una alta productividad y un alto rendimiento.

20

25 El documento JP-A 2003-176255 citado anteriormente ha indicado que debido a que en la reacción de hidrogenación entre un gas reactante y un líquido reactante, la disminución de presión en el reactor es pequeña de modo que puede aumentarse la velocidad del gas y el líquido, el reactor es ventajoso en la promoción de la transferencia de masa por un reactor convencional cargado con un lecho fijo. Sin embargo, la reacción especificada en el mismo es una reacción mediante un mecanismo sencillo únicamente tal como hidrogenación, aunque se pretende la reacción de un compuesto que contiene átomo de nitrógeno. Otros ejemplos dados a conocer en el presente documento también están limitados en su uso principalmente a una reacción de hidrogenación, y no hay ningún ejemplo en el que se aplique la reacción a una reacción que tiene un mecanismo extremadamente complejo, tal como una reacción de un alcohol con una amina primaria o secundaria como material de partida para dar la amina terciaria correspondiente con mayor rendimiento.

30

35 El documento JP-A 2002-355554 citado anteriormente describe que tanto el sustrato monolítico recubierto como el catalizador monolítico tienen un área superficial en el intervalo de 0,1 a 25 m²/g, obteniendo de ese modo la actividad de reacción y las propiedades de retención de un metal catalítico. Sin embargo, el catalizador debe producirse mediante etapas complicadas tales como una etapa de deposición de un recubrimiento por inmersión y una etapa de soporte de un metal catalítico, y las etapas complicadas hacen difícil que el catalizador regule la estructura de poros y las propiedades físicas superficiales, de modo que la actividad de reacción del catalizador apenas se muestra.

40

45 En el documento JP-A 9-271676 citado anteriormente, se obtiene una película catalítica que contiene partículas catalíticas mediante recubrimiento/secado en primer lugar, pero existe una preocupación sobre que haya problemas en el procedimiento de producción, tales como baja resistencia y fácil desprendimiento. En una segunda etapa de recubrimiento/secado, la película catalítica obtenida mediante la primera etapa de recubrimiento/secado se recubre adicionalmente con una disolución de aglutinante, y por tanto la adhesión en la superficie de contacto entre la película catalítica y el aglutinante no puede presentarse suficientemente. Si el aglutinante se usa en una cantidad grande para aumentar la adhesividad, existen problemas tales como bajo grado de exposición del catalizador que da como resultado baja actividad catalítica, etc.

50 Los diámetros de los poros formados eliminando un agente de sublimación en el documento JP-A 2003-135972 citado anteriormente son mayores que el grosor de la capa de catalizador para permitir que se esponga de forma tópica el sustrato, produciendo por tanto la separación problemática de la capa de catalizador de la superficie de contacto y haciendo que sea difícil la formación estable de una película uniforme.

55 Con respecto a la tecnología de catalizador monolítico o de panal de abeja descrita anteriormente, se han examinado la actividad catalítica, las propiedades de retención de la sustancia activa catalítica o la supresión del desprendimiento de la misma, tal como se describió anteriormente. En el método de fijación de un catalizador pulverulento a través de un aglutinante sobre un sustrato, entre los métodos mencionados anteriormente, existe el problema de que la cobertura de la superficie del catalizador pulverulento con el aglutinante provoca una reducción en la velocidad de reacción, mientras que cuando la cantidad del aglutinante es demasiado reducida, se deterioran

las propiedades de retención del catalizador pulverulento y se produce fácilmente el desprendimiento del recubrimiento. En el método de formación de una sustancia activa catalítica sobre un sustrato, la calcinación de un precursor activo para convertirlo en una sustancia activa es esencial, de modo que es necesario realizar una operación complicada y deben examinarse las condiciones de preparación en mayor detalle para dotar la sustancia activa catalítica de actividad catalítica y selectividad adecuadas con un buen equilibrio.

La presente invención proporciona un procedimiento para usar un alcohol y una amina primaria o secundaria como material de partida para producir la amina terciaria correspondiente fácilmente con un alto rendimiento y un catalizador usado en el mismo. Para lograr la invención, la presente invención proporciona un catalizador de tipo película que tiene una actividad catalítica suficiente y que apenas se desprende, y un procedimiento para producir el catalizador de tipo película.

En la presente invención, el alcohol de partida usado en el procedimiento para producir una amina terciaria según la presente invención es preferiblemente un alcohol alifático, lineal o ramificado, C₈ a C₃₆ saturado o insaturado. Los ejemplos específicos incluyen alcohol octílico, alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol estearílico, alcohol behenílico y alcohol oleílico, un alcohol mixto de los mismos, alcohol de Ziegler obtenido mediante el proceso de Ziegler, un oxoalcohol obtenido mediante un proceso oxo y alcohol de Guerbet.

La amina primaria o secundaria de partida usada en el procedimiento para producir una amina terciaria según la presente invención incluye una amina alifática primaria o secundaria, y ejemplos de las mismas incluyen metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, dodecilamina, didodecilamina, etc.

El alcohol y la amina primaria o secundaria usados como materiales de partida proporcionan la amina terciaria correspondiente en la que se ha sustituido un átomo de hidrógeno unido a un átomo de nitrógeno de la amina primaria o secundaria por un grupo alquilo y/o un grupo alquenoilo derivado del alcohol. Por ejemplo, la amina terciaria obtenida a partir de alcohol laurílico y dimetilamina es N-dodecil-N,N-dimetilamina que se distingue de los subproductos de amina terciaria N,N-didodecil-N-metilamina y N,N,N-tridodecilamina formados por la reacción en cuestión con metilamina y amoniaco generado por la dismutación de dimetilamina.

El catalizador de tipo película usado en la presente invención es diferente de un catalizador convencional de tipo de empaquetamiento desordenado que tiene varios milímetros o alrededor de eso, y se refiere a un catalizador en forma de una película delgada que tiene un grosor de 500 μm o menos. El procedimiento de transferencia de los reactantes y el producto al interior del catalizador está gobernado por difusión, y la distancia se reduce a 500 μm o menos, mediante lo cual puede promoverse la transferencia de masa entre el interior y el exterior del catalizador, utilizando de ese modo eficazmente la totalidad del catalizador y suprimiendo simultáneamente la reacción excesiva del producto de reacción intermedio en el interior del catalizador. Tal como resultará evidente a partir de los resultados en los ejemplos descritos más adelante, el grosor del catalizador de tipo película es de manera particularmente preferible de 100 μm o menos, más preferiblemente de 50 μm o menos, para aumentar significativamente la actividad de reacción por peso unitario de catalizador. El límite inferior del grosor es preferiblemente de 0,01 μm o más, todavía más preferiblemente de 1 μm o más, para garantizar la resistencia de la capa de catalizador y obtener durabilidad de la resistencia del mismo.

La estructura del catalizador de tipo película incluye diversas estructuras dependiendo de la forma de un reactor. Por ejemplo, se mencionan una capa de recubrimiento de catalizador sobre una pared en un tubo, un catalizador formado en un tubo en forma de una placa delgada mediante la que se divide el tubo en una dirección axial en una pluralidad de trayectorias de flujo, etc. y pueden usarse preferiblemente en un reactor con circulación tubular. El catalizador puede ser una capa de recubrimiento de catalizador, o similar, formada sobre la superficie de una placa plana en forma de aleta abierta dispuesta en un tanque y puede usarse preferiblemente en un reactor de tanque. En cualquier caso, el catalizador está estructurado preferiblemente de manera que pueden producirse fácilmente el suministro de los reactantes al catalizador y la recuperación del producto del catalizador. La superficie del catalizador es la que se producen el suministro de los reactantes al catalizador y la recuperación del producto del catalizador es de manera deseable tan grande como sea posible para un avance eficaz de la reacción. Para lograr el requisito anterior, se prefiere usar el catalizador en forma de película dispuesto en una estructura que tiene tubos ensamblados que tienen cada uno un diámetro interno de varios milímetros a varias decenas de milímetros o en la pared interna de una estructura de panel de abeja que tiene de varias decenas a varios cientos de celdas por pulgada cuadrada.

Para formar el catalizador de tipo película en las diversas estructuras, hay por ejemplo un método de formación de la propia sustancia activa catalítica en una estructura de panel de abeja, pero desde el punto de vista de satisfacer tanto una capa delgada de catalizador como una alta resistencia mecánica, se fija preferiblemente el catalizador de tipo película sobre la superficie de un sustrato. El catalizador de tipo película es preferiblemente una hoja metálica. Existe por ejemplo un método en el que se forma una capa de recubrimiento que contiene la sustancia activa catalítica sobre la superficie de un sustrato metálico u otro rígido, tubular, plano o de panel de abeja para producir el catalizador de tipo película. Como método de recubrimiento, es posible usar métodos conocidos de manera convencional incluyendo no sólo deposición física tal como deposición catódica, deposición química e inmersión en una disolución, sino también diversos métodos de recubrimiento con un aglutinante, tal como recubrimiento con cuchillas, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por rotación, recubrimiento por

grabado y recubrimiento por troquelado.

La sustancia activa que constituye el catalizador de tipo película no está particularmente limitada y puede ser una sustancia activa conocida, y generalmente puede usarse preferiblemente un metal tal como cobre, y se usa más preferiblemente un metal que contiene cobre. Por ejemplo, se hace uso de Cu solo o un metal que contiene 2 componentes, es decir, Cu y un elemento de los metales de transición tal como Cr, Co, Ni, Fe o Mn, preferiblemente un metal que contiene Cu y Ni. Además, también se usa preferiblemente un metal que contiene 3 componentes o más. Además, también puede usarse el metal soportado sobre un portador tal como sílice, alúmina, titanía o zeolita.

El catalizador de tipo película puede contener un aglutinante que no actúa como sustancia activa sino que fija la sustancia activa para formar el catalizador de tipo película. El aglutinante incluye compuestos inorgánicos o de alto peso molecular que son duraderos para el entorno de reacción, no afectan adversamente al sistema de reacción y no tienen sólo una propiedad de unir partículas de la sustancia activa entre sí o unir la sustancia activa a la superficie de un sustrato sino también propiedades tales como resistencia a los productos químicos y resistencia al calor. Los ejemplos del aglutinante incluyen resina de celulosa tal como carboximetilcelulosa e hidroxietilcelulosa, resina a base de flúor tal como poli(tetrafluoroetileno) y poli(fluoruro de vinilideno), compuestos de alto peso molecular tales como resina de uretano, resina epoxídica, resina de poliéster, resina de fenol, resina de melamina, resina de silicona, poli(alcohol vinílico), resina de poliimida y resina de poliimida-amida y sol de compuesto inorgánico tal como sílice y alúmina.

La estructura interna del catalizador de tipo película depende significativamente del tipo de la sustancia activa que constituye el catalizador y del método de preparación del catalizador, y puede formar una fase continua densa o puede ser porosa. Por ejemplo, cuando el catalizador es una película delgada formada sobre la superficie de un sustrato mediante deposición catódica y deposición química en fase de vapor, el catalizador puede tener una fase continua densa, mientras que cuando se usa la sustancia activa pulverulenta para formar una película delgada sobre la superficie de un sustrato mediante recubrimiento en seco o en húmedo, el catalizador puede ser poroso.

Como el método de producción del catalizador de tipo película, se prefiere particularmente usar un método de formación, sobre un sustrato, de un recubrimiento que contiene una sustancia activa catalítica pulverulenta y un aglutinante para fijarla. Particularmente, en el catalizador de tipo película obtenido mediante la formación, sobre un sustrato, de una película de recubrimiento que contiene un catalizador pulverulento junto con resina sintética usada como aglutinante y en el método de producción de la misma, puede regularse la razón de combinación del catalizador pulverulento con respecto a la resina sintética en un intervalo adecuado tal que se controle el grado de exposición del catalizador pulverulento y la fuerza de unión entre los polvos catalíticos y la fuerza de unión entre el sustrato y los polvos catalíticos.

En el método de preparación de película, la razón de combinación es una razón de 20 a 80 partes en peso de la resina sintética con respecto a 100 partes en peso del catalizador pulverulento. El catalizador de tipo película que muestra la actividad de reacción particularmente eficaz como catalizador de tipo película y que apenas se desprende de su recubrimiento puede obtenerse controlando adicionalmente el volumen de poros por área unitaria del sustrato en el intervalo de 0,5 a 30 ml/m².

En la estructura interna del catalizador de tipo película obtenido mediante el método de preparación de película anterior, se recubre la superficie del catalizador pulverulento total o parcialmente con la resina sintética, y se unen entre sí las partículas de catalizador pulverulento a través de la resina sintética, y se depositan un gran número de las partículas de catalizador pulverulento en la dirección de grosor. Un gran número de tales partículas de catalizador pulverulento depositadas forman una estructura de red tridimensional a través de la resina sintética, y se encuentran capas de aire dispersas en espacios entre las partículas de catalizador pulverulento, y preferiblemente la propia resina sintética también tiene una estructura de poros. El catalizador de tipo película puede tener una estructura en gradiente en la que la razón del catalizador pulverulento con respecto a la resina sintética se cambia en la dirección de grosor, o la capa de catalizador de tipo película puede incluir dos o más capas de catalizador diferentes en la razón del catalizador pulverulento con respecto a la resina sintética en la misma o dos o más capas de catalizador diferentes en la estructura de poros.

En el catalizador de tipo película obtenido mediante el método de preparación de película descrito anteriormente, la resina sintética está contenida en una cantidad de 20 a 80 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del catalizador pulverulento, mediante lo cual la actividad catalítica, o la fuerza de unión entre las partículas de catalizador pulverulento o entre el catalizador pulverulento y el sustrato, pueden mostrarse eficazmente. En el catalizador de tipo película, el volumen de poros de la capa de catalizador por área superficial unitaria del sustrato es de manera deseable de 0,5 a 30 ml/m², preferiblemente de 1 a 20 ml/m², más preferiblemente de 1 a 4 ml/m². Cuando el volumen de poros no es inferior a 0,5 ml/m², aumenta la velocidad de difusión en la capa de catalizador, y tras la aplicación del catalizador de tipo película al procedimiento de reacción, puede obtenerse una alta velocidad de reacción. Cuando el volumen de poros es demasiado grande, la capa de catalizador se vuelve porosa en un alto grado, se reduce la fuerza de unión entre las partículas de catalizador pulverulento y/o entre el catalizador pulverulento y el sustrato, reduciéndose por tanto la resistencia mecánica de la capa de catalizador, mientras que cuando el volumen de poros es de 30 ml/m² o menos, la porosidad de la capa de catalizador se vuelve adecuada, y aumenta la adhesión entre las partículas de catalizador pulverulento y/o entre el catalizador pulverulento y el

sustrato. Como resultado, aumenta la resistencia mecánica de la capa de catalizador y simultáneamente puede mantenerse la transferencia de masa de los reactantes y producto en un estado excelente.

La estructura de poros del catalizador de tipo película obtenido mediante el método de preparación de película se determina en una etapa de eliminación de componentes volátiles y en una etapa de formación de una estructura retorcida de resina sintética tras el recubrimiento de un sustrato con un recubrimiento que contiene la resina sintética en el intervalo de 20 a 80 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del catalizador pulverulento. Cuando la resina sintética es resina termoendurecible, la estructura de poros se determina en el momento de la formación de una estructura reticulada (estructura de red) formada mediante el avance de la reacción de curado/reticulación, además de la etapa de eliminación de componentes volátiles. Cuando la reacción está acompañada por reacción de condensación, la estructura de poros también se ve influida por la etapa de eliminación del producto de condensación. Como resultado de un estudio ambicioso, se encontró que cuando el volumen de poros por área superficial unitaria del sustrato, como indicador que caracteriza la estructura de poros formada, es de 0,5 a 30 ml/m², pueden mantenerse preferiblemente la velocidad de reacción suficiente del catalizador de tipo película en el procedimiento de reacción y las propiedades de retención del catalizador pulverulento.

El catalizador pulverulento usado en el método de preparación de película es preferiblemente un catalizador cuyo rendimiento se ha establecido para el procedimiento de lecho en suspensión. En este caso, puede acortarse el tiempo de desarrollo para el catalizador de tipo película, en comparación con el método de conversión de un precursor de sustancia activa catalítica fijado sobre un sustrato en una sustancia activa catalítica mediante tratamiento tal como calcinación, debido a que pueden garantizarse las características de reacción en el procedimiento de reacción. Puede simplificarse el procedimiento de producción debido a que no es necesario el procedimiento de producción complicado para mostrar la actividad de reacción, tal como tratamiento de calcinación.

El catalizador pulverulento usado en el método de preparación de película es preferiblemente uno que tiene diámetros de partícula, preferiblemente con una distribución definida, de 0,01 a 500 μm, preferiblemente de 0,1 a 100 μm, más preferiblemente de 0,5 a 50 μm, en cuando al diámetro promedio de partícula, y un área superficial específica de 0,1 a 500 m²/g, preferiblemente de 1 a 200 m²/g, más preferiblemente de 10 a 100 m²/g, tal como se determina mediante el método BET. Por ejemplo, el catalizador pulverulento puede prepararse usando el portador de catalizador y precursor de sustancia activa catalítica siguientes.

El portador de catalizador para preparar el catalizador pulverulento usado en el método de preparación de película incluye portadores tales como carbono activo, alúmina, sílice, zeolita, titania, sílice-alúmina y tierra de diatomeas, y pueden usarse preferiblemente uno o más portadores seleccionados de los mismos. Más preferiblemente, puede usarse un portador poroso que tiene un área superficial grande, y además puede usarse un portador de catalizador tal como tamices moleculares.

El precursor de sustancia activa catalítica para preparar el catalizador pulverulento usado en el método de preparación de película incluye sulfatos, nitratos, sales de complejos de amonio, acetatos, oxalatos, acetilacetatos y cloruros de metales tales como los elementos de los metales de transición de la cuarta fila de la tabla periódica tales como Cu, Ni, Zn, Co, Fe y Cr y luego elementos del platino tales como Pt, Pd y Ru.

Como método en el que se prepara el catalizador pulverulento usado en el método de preparación de película a partir del portador de catalizador y el precursor de sustancia activa catalítica, es posible emplear métodos conocidos convencionales tales como un método de inmersión, método de coimmersión, método de coprecipitación y método de intercambio iónico.

La resina sintética usada en el método de preparación de película es preferiblemente una resina excelente en las propiedades de unión entre las partículas de catalizador pulverulento y entre el catalizador pulverulento y la superficie del sustrato, que es duradera para el entorno de reacción y no afecta adversamente al sistema de reacción. Las resinas sintéticas usadas incluyen diversas resinas termoplásticas y resinas termoendurecibles, por ejemplo los compuestos de alto peso molecular mencionados en los ejemplos anteriores del aglutinante, y son preferiblemente aquéllos que pueden lograr altos pesos moleculares a través de la reacción de reticulación de las resinas sintéticas con un agente de curado. Particularmente, se prefieren las resinas termoendurecibles tales como resina de fenol, resina de furano y resina epoxídica, y más preferiblemente puede usarse resina termoendurecible que experimenta una reacción de condensación tras el curado. Cuando se usa tal resina termoendurecible, aumenta la densidad de reticulación mediante la reacción de curado, mediante lo cual mejoran la resistencia del recubrimiento resultante y las propiedades de unión, y el recubrimiento catalítico se vuelve más poroso mediante la reacción de condensación, permitiendo de ese modo una utilización suficiente de la actividad catalítica del catalizador pulverulento.

Cuando el catalizador de tipo película se produce mediante el método de preparación de película, puede mencionarse una combinación del catalizador pulverulento del sistema ternario de cobre/níquel/rutenio y resina de fenol como ejemplo de la combinación del catalizador pulverulento y la resina sintética.

La razón de combinación del catalizador pulverulento con respecto a la resina sintética en el método de preparación de película es una razón de 20 a 80 partes en peso, preferiblemente de 30 a 70 partes en peso, todavía más

preferiblemente de 40 a 60 partes en peso de la resina sintética con respecto a 100 partes en peso del catalizador pulverulento. Regulando la razón de combinación del catalizador pulverulento con respecto a la resina sintética en el intervalo mencionado anteriormente, puede controlarse el grado de exposición del catalizador pulverulento para utilizar eficazmente su actividad catalítica, y puede impedirse el desprendimiento del recubrimiento. Cuando la cantidad de la resina sintética incorporada es de 80 partes en peso o menos, el grosor de la resina sintética que cubre la superficie del catalizador pulverulento o el grado de cobertura con la resina sintética se vuelven adecuados, y puede demostrarse suficientemente que la actividad catalítica del catalizador pulverulento muestra una alta actividad catalítica. Cuando la cantidad de la resina sintética incorporada es de 20 partes en peso o más, demuestra suficientemente la actividad catalítica, y puede mejorarse la fuerza de unión entre las partículas de catalizador pulverulento o entre el catalizador pulverulento y el sustrato para reducir la cantidad de la capa de catalizador desprendida o eliminada parcialmente durante el procedimiento de producción del catalizador de tipo película y durante la operación de reacción.

En el método de preparación de película, puede usarse preferiblemente un disolvente como tercer componente además del catalizador pulverulento y la resina sintética para preparar un recubrimiento. El disolvente puede ser cualquier disolvente que no afecte adversamente a la actividad de reacción del catalizador pulverulento, y dependiendo del tipo de la resina sintética usada, el disolvente puede seleccionarse de diversas clases de disolventes solubles en agua o insolubles en agua, y puede controlarse la estructura de poros del catalizador de tipo película mediante la selección del disolvente. Los ejemplos del disolvente incluyen agua; alcoholes tales como alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, alcohol butílico y alcohol alílico; glicoles y derivados de los mismos tales como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, monoetil éter de dietilenglicol, monoetil éter de polipropilenglicol, monoalil éter de polietilenglicol y monoalil éter de polipropilenglicol; glicerol y derivados del mismo tales como monoetil éter de glicerol y monoetil alil de glicerol; éteres tales como tetrahidrofurano y dioxano; cetonas tales como metil etil cetona, metil isobutil cetona y acetona; hidrocarburos tales como parafina líquida, decano, deceno, metilnaftaleno, decalina, queroseno, difenilmetano, tolueno, dimetilbenceno, etilbenceno, dietilbenceno, propilbenceno, ciclohexano y trifenilo parcialmente hidrogenado; aceites de silicona tales como polidimetilsiloxano, polidimetilsiloxano sustituido parcialmente con octilo, polidimetilsiloxano sustituido parcialmente con fenilo y aceite de fluorosilicona; hidrocarburos halogenados tales como clorobenceno, diclorobenceno, bromobenceno, diclorodifenilo y clorodifenilmetano; fluoruros tales como DAILROL (DAIKIN INDUSTRIES, Ltd.) y DEMNUM (DAIKIN INDUSTRIES, Ltd.); compuestos de éster tales como benzoato de etilo, benzoato de octilo, ftalato de dioctilo, trimelitato de trioctilo, sebacato de dibutilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo y (met)acrilato de dodecilo; y además dimetilformamida, N-metil-pirrolidona, acetonitrilo y acetato de etilo. El disolvente es preferiblemente uno que tiene una excelente capacidad para solubilizar la resina sintética y puede ser un disolvente mixto de dos o más de disolventes. Seleccionando un disolvente adaptado a la resina sintética seleccionada, puede regularse la estructura de poros.

En el método de preparación de película, puede llevarse a cabo la preparación de un recubrimiento que contiene el catalizador pulverulento y la resina sintética de manera habitual, y puede prepararse el recubrimiento usando etapas seleccionadas adecuadamente tales como una etapa de amasado, una etapa de disolución, una etapa de dispersión con un molino de arena o similar, y una etapa de filtración. En la etapa de dispersión, se usa un agitador de pintura, un molino de cesta, un molino de granos, molino DYN0, un molino con agitación o similar para formar el recubrimiento.

En la preparación del recubrimiento en el método de recubrimiento de película, se sabe que seleccionando condiciones adecuadas tales como tiempo de dispersión, pueden mejorarse las características de reacción del catalizador de tipo película obtenido finalmente y la resistencia del recubrimiento (capa de catalizador) y puede impedirse el desprendimiento del recubrimiento (capa de catalizador de tipo película o catalizador pulverulento). Particularmente, pueden controlarse las características en relación con el grado de dispersión del recubrimiento. Los criterios del grado de dispersión del recubrimiento pueden expresarse numéricamente mediante medios tales como brillo, un medidor de finura del molido, características reológicas y de viscosidad. En la etapa de dispersión, puede llevarse a cabo eficazmente un tratamiento de dispersión cuando el contenido en sólidos del recubrimiento es alto, y el contenido en sólidos es preferiblemente del 10 al 80% en peso, más preferiblemente del 20 al 70% en peso, más preferiblemente del 25 al 65% en peso. La viscosidad del recubrimiento es preferiblemente de 5 a 10.000 mPa·s, más preferiblemente de 20 a 5000 mPa·s, todavía más preferiblemente de 50 a 1000 mPa·s. Por ejemplo, se añaden el catalizador pulverulento, la resina sintética y el disolvente a una cuba de acero inoxidable, se mezclan y se agitan hasta que desaparece la masa reconocible visualmente del catalizador pulverulento, y entonces se transfiere la mezcla a un recipiente de un molino de cesta y entonces se mezcla y se dispersa a un número de revoluciones predeterminado y se eliminan los agregados o la materia extraña mediante filtración de precisión, mediante lo cual puede prepararse el recubrimiento objetivo. En el tratamiento de dispersión para preparar el recubrimiento, se agitan los materiales de partida cuando se introduce en una cantidad de 10.000 g (cantidad total del catalizador pulverulento, resina sintética y disolvente) por ejemplo en un tanque de mezclado de un molino de cesta de 20 l, son de manera deseable a de 800 a 3000 rpm durante de 30 a 600 minutos. El tratamiento de dispersión, cuando se valora con el brillo, se realiza de manera deseable hasta que, por ejemplo, el brillo evaluado confirmado con el tiempo alcanza el máximo. El tratamiento de dispersión, cuando se valora con un medidor de finura del molido, se realiza de manera deseable hasta que se haya reducido la agregación secundaria en la valoración basada en el diámetro de partícula primario del catalizador pulverulento.

En la preparación del recubrimiento mediante el método de preparación de película, el recubrimiento puede combinarse con un tensioactivo como agente de dispersión, agente de acoplamiento, partículas inorgánicas y materiales fibrosos como agregado, y un disolvente de alto punto de ebullición como agente para ayudar en el aumento de la porosidad, además del catalizador pulverulento, la resina sintética y el disolvente. El agente de acoplamiento tiene un efecto de mejorar las propiedades físicas mediante reticulación molecular en la superficie de contacto entre la carga inorgánica y la matriz de polímero orgánico. Como agente de acoplamiento, es posible usar un agente de acoplamiento conocido generalmente como agente de acoplamiento de silano, agente de acoplamiento basado en titanato y agente de acoplamiento basado en aluminato, y puede incorporarse una combinación de una pluralidad de agentes de acoplamiento y puede usarse tras dilución con un disolvente orgánico compatible para la regulación de la concentración. Como materiales fibrosos, se usan fibras orgánicas o inorgánicas. Las fibras orgánicas incluyen fibras de poliamida tales como nailon 6 y nailon 66, fibra de aramida, fibra basada en poli(alcohol vinílico), poli(tereftalato de etileno) basado en poliéster, fibra de poli(tereftalato de butileno), fibra de poliariolato, fibra basada en poli(cloruro de vinilideno), fibra basada en poli(cloruro de vinilo), fibra basada en poli(acrilonitrilo) y fibras de polietileno y polipropileno basadas en poliolefina. Las fibras orgánicas incluyen fibras regeneradas orgánicas tales como rayón basado en celulosa, acetato, etc. Las fibras inorgánicas usadas incluyen fibra de vidrio, fibra de carbono, fibra de carbono activo, fibra cerámica y amianto, y puede mejorarse la resistencia mecánica del recubrimiento catalítico mediante el efecto del agregado.

El sustrato usado en el método de preparación de película puede ser un sustrato compuesto por un material duradero que no afecta adversamente al sistema de reacción en el que se usa el catalizador de tipo película de la presente invención. El sustrato puede seleccionarse adecuadamente dependiendo de la conformación del catalizador de tipo película objetivo y puede ser un sustrato plano, tubular, de panal de abeja o monolítico.

Como el sustrato plano usado en el método de preparación de película, un sustrato que tiene una capacidad de procesamiento adecuada permite la conformación del catalizador formado en una película y puede usarse preferiblemente. Los ejemplos del sustrato plano incluyen una hoja de cobre, hoja de acero inoxidable, hoja de aluminio, etc. La hoja de cobre y la hoja de acero inoxidable pueden usarse preferiblemente desde el punto de vista de la capacidad de procesamiento y la resistencia a la corrosión.

El sustrato de panal de abeja o monolítico usado en el método de preparación de película incluye, pero no se limita a, sustratos que contienen cordierita, material compuesto carbonoso, mullita, arcilla, magnesita, talco, zirconia, espinela, alúmina, sílice, ceria, titania, tungsteno, cromo, acero inoxidable, cobre, alúmina y níquel. El término "panal de abeja" se refiere a una conformación que tiene un gran número de celdas ensambladas, formando una estructura de nido de abeja dividida con paredes delgadas. La estructura de panal de abeja tiene un área superficial grande por volumen unitario, y se usa por tanto preferiblemente en el sustrato que constituye el catalizador de tipo película. Cada celda es preferiblemente en forma de un triángulo equilátero, un pentágono equilátero o un hexágono equilátero en los que las celdas pueden ensamblarse sin huecos, y el sustrato también puede constituirse combinando celdas en forma de sección o celdas poligonales. Por ejemplo, también puede usarse preferiblemente una estructura moldeada de manera solidaria formada mediante moldeo por extrusión, o un sustrato formado mediante apilado, con un material plano, de varias capas corrugadas obtenidas mediante la conformación de materiales planos, como el sustrato de panal de abeja.

La superficie del sustrato usado en el método de preparación de película se somete preferiblemente a tratamiento de rugosificación o tratamiento de acoplamiento desde el punto de vista de mejorar la adhesión del mismo a la capa de catalizador. En este tratamiento de acoplamiento, puede usarse el agente de acoplamiento mencionado anteriormente, y preferiblemente el mismo agente de acoplamiento usado en la preparación del recubrimiento puede usarse.

Específicamente, el método de preparación de película incluye un método de aplicación del recubrimiento que contiene el catalizador pulverulento sobre la superficie del sustrato para formar una película sobre la misma. Este método de preparación de película puede ser un método convencional incluyendo diversos métodos de recubrimiento tales como recubrimiento con cuchillas, recubrimiento con rodillos, recubrimiento con cuchillos, recubrimiento con barras, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por rotación, recubrimiento de coma, recubrimiento con rodillos de transferencia, recubrimiento por grabado y recubrimiento por troquelado. Se regula la estructura de poros en el momento de la eliminación de componentes volátiles tales como disolvente de la capa de catalizador formada como una película, y por tanto el contenido en sólidos del recubrimiento en la preparación de la película influye en la formación de la estructura de poros. El contenido en sólidos del recubrimiento en la formación de la película está preferiblemente en el intervalo del 10 al 80% en peso, más preferiblemente del 20 al 70% en peso, todavía más preferiblemente del 25 al 65% en peso. La viscosidad del recubrimiento en la formación de la película se selecciona en un intervalo preferido dependiendo de cada uno de los métodos de recubrimiento mencionados anteriormente, y es preferiblemente de 5 a 10.000 mPa·s, más preferiblemente de 20 a 5000 mPa·s, todavía más preferiblemente de 50 a 1000 mPa·s.

En el método de preparación de película mediante recubrimiento, puede llevarse a cabo el tratamiento de secado y curado tras aplicarse el recubrimiento que contiene el catalizador pulverulento sobre la superficie del sustrato. La etapa de tratamiento de secado y curado se lleva a cabo preferiblemente en una atmósfera tal como aire calentado, vapor de agua, nitrógeno o un gas inerte tal como argón, o usando diversos medios tales como un método de

pulverización de tal medio calentado, un método de utilización de calor radiante con rayos del infrarrojo o rayos del infrarrojo lejano, y un sistema de calentamiento que usa una corriente de inducción mediante una onda electromagnética. También puede usarse una combinación de estos métodos o un método de secado natural (secado al aire) a las temperaturas habituales. Los componentes volátiles eliminados en esta etapa incluyen productos de reacción curados y componentes monoméricos sin reaccionar además del disolvente.

Las condiciones de secado en el método de preparación de película mediante recubrimiento deben regularse dependiendo de las propiedades físicas de la resina sintética y los componentes volátiles basados en el disolvente contenido en el recubrimiento, y la estructura de poros (volumen de poros) del catalizador de tipo película puede regularse seleccionando un disolvente adecuado y ajustando las condiciones de secado y curado. Es decir, la estructura de poros se determina no sólo en la fase de evaporación de componentes volátiles tales como disolvente del recubrimiento, sino también en el momento de la formación de una estructura reticulada (estructura de red) formada mediante el avance de la reacción de curado y reticulación y también en la fase de eliminación de productos de condensación cuando la reacción está acompañada por reacción de condensación. Generalmente, se evaporan los componentes más rápidamente de la capa de catalizador y puede aumentarse la estructura de poros (volumen, diámetro de poros) a medida que se eleva la temperatura y se aumenta el flujo de aire en el tratamiento de calentamiento con aire caliente. La estructura de poros disminuye a medida que se reduce la temperatura y disminuye el flujo de aire.

En el método de formación de película mediante recubrimiento, el tratamiento de secado y curado puede hacer uso de un método y condiciones que no afectan adversamente a la actividad inherente del catalizador pulverulento, para regular el volumen de poros en el intervalo de 0,5 a 30 ml/m². Con respecto a las condiciones de secado y curado con aire caliente para obtener el catalizador de tipo película objetivo, el tratamiento de secado y curado se lleva a cabo de manera deseable a una temperatura de normalmente 50 a 400°C, preferiblemente de 70 a 250°C, más preferiblemente de 80 a 150°C, a un flujo de aire de preferiblemente 0,5 a 30 m/s, más preferiblemente de 1 a 20 m/s, durante un periodo de preferiblemente 1 o más segundos, más preferiblemente de 10 minutos o más, todavía más preferiblemente de 30 minutos o más.

En el método de preparación de película mediante recubrimiento, se prefiere que el recubrimiento se seque inmediatamente tras la aplicación sobre el sustrato, en el que la estructura de poros del recubrimiento puede controlarse regulando las condiciones de secado. Por consiguiente, el tiempo de desde la formación de la capa de catalizador sobre el sustrato hasta la eliminación de componentes volátiles tales como disolvente es de manera deseable más corto, preferiblemente un plazo de 2 horas, más preferiblemente un plazo de 30 minutos.

Cuando se usa resina termoendurecible como la resina sintética o se reduce la plasticidad de la resina sintética mediante la reacción de reticulación en el método de preparación de película mediante recubrimiento, se desea que la película de recubrimiento obtenida mediante recubrimiento y secado se someta a conformación mientras que permanece sin curar (estado de prepólmero), seguido por un tratamiento de calentamiento final para formar el catalizador de tipo película.

En el método de preparación de película que implica el tratamiento de calentamiento final, puede llevarse a cabo el tratamiento de secado antes de que se acabe el tratamiento de calentamiento final mientras que la resina sintética permanece sin reaccionar. De manera deseable, la resina sintética se cura parcialmente hasta un grado tal que pueda manipularse en el momento de la conformación, y se mejoran las propiedades de retención y resistencia mecánica de la capa de catalizador en comparación con las que tiene en el momento del recubrimiento, y los componentes volatilizados tales como disolvente pueden permanecer en el orden de varios % en la película de recubrimiento. Se lleva a cabo secado con aire caliente antes del tratamiento de calentamiento final para obtener el catalizador de tipo película objetivo de manera deseable a una temperatura de normalmente 50 a 400°C, preferiblemente de 70 a 250°C, más preferiblemente de 80 a 150°C, a un flujo de aire de preferiblemente 0,5 a 30 m/s, más preferiblemente de 1 a 20 m/s, durante un periodo de preferiblemente 0,5 a 300 segundos, más preferiblemente de 1 a 100 segundos.

En el método de preparación de película que implica el tratamiento de calentamiento final, se conforma la capa de recubrimiento antes de que esté completamente curada, mediante lo cual la capa de recubrimiento puede seguir la conformación del sustrato deformado elásticamente para mejorar la capacidad de procesamiento de conformación. Tras finalizarse el procesamiento, la capa de recubrimiento puede curarse completamente mediante tratamiento de calentamiento, fijando de ese modo la estructura reticulada de la capa de catalizador en la fase final del procedimiento de producción, aliviando la tensión residual de la capa de catalizador y reduciendo el desprendimiento de la capa de catalizador o el catalizador pulverulento del catalizador de tipo película. Cuando está contenida resina termoplástica como la resina sintética, se desea que la película de recubrimiento obtenida mediante recubrimiento y secado se someta a conformación y luego a calentamiento final. Cuando está contenida resina termoplástica en la película de recubrimiento, puede generarse tensión residual en el recubrimiento tras la deformación elástica del sustrato sometido a conformación, afectando por tanto adversamente a las propiedades de retención de la película de recubrimiento. Por consiguiente, puede aliviarse la tensión mediante el tratamiento de calentamiento final, y simultáneamente se refuerza la estructura retorcida de la resina termoplástica, reduciendo de ese modo el desprendimiento de la capa de catalizador o el catalizador pulverulento del catalizador de tipo película. Las condiciones del tratamiento de calentamiento final varían dependiendo del tipo de la resina sintética, pero en la

presente invención, este tratamiento se lleva a cabo de manera deseable a una temperatura de preferiblemente 80 a 400°C, más preferiblemente de 100 a 200°C, durante un periodo de preferiblemente 5 a 600 minutos, más preferiblemente de 10 a 100 minutos.

5 Un reactor cargado con el catalizador de tipo película puede estar en diversas formas incluyendo las conocidas en la técnica. Tal como se describió anteriormente, pueden mencionarse un reactor con circulación tubular y un reactor de tanque. En el caso del reactor tubular, la reacción puede avanzar de manera continua o discontinua mediante la circulación de los reactantes una vez y mediante la alimentación de los reactantes a través de su circulación en un sistema de circulación en el que los reactantes se alimentan al catalizador de tipo película en el reactor tubular a la vez que se recupera de manera continua el producto del mismo. En el caso del reactor de tanque, se hacen circular los reactantes en el tanque, para alimentarlos al catalizador de tipo película en el tanque, y la reacción puede avanzar de manera continua o discontinua.

15 Las condiciones en las que se hace reaccionar un alcohol con una amina primaria o secundaria en presencia del catalizador de tipo película varían dependiendo de los reactantes, el producto y el tipo del catalizador. Los reactantes pueden estar presentes en fase gaseosa o líquida. Cuando está presente una fase gaseosa en el sistema de reacción, se prefiere la reacción de los reactantes en una atmósfera de hidrógeno, nitrógeno y/o uno de los gases raros para mantener la actividad catalítica. Cuando el alcohol y la amina primaria o secundaria están presentes en diferentes fases, respectivamente, en un sistema de reacción de dos fases gaseosa/líquida, se desea la promoción de la transferencia de masa entre las dos fases mediante el burbujeo de gas en el líquido. La transferencia de masa también puede promoverse alimentando los reactantes en una fase mixta gaseosa/líquida al campo de reacción en el que se forma una trayectoria de flujo delgada que tiene un diámetro de varios milímetros o menos, a partir del catalizador de tipo película. La presión en el sistema es de manera deseable no superior significativamente a las presiones normales. Aunque la temperatura de reacción varía dependiendo del tipo del catalizador, la reacción se realiza preferiblemente a una temperatura de 150 a 300°C. Se descarga del sistema de reacción el agua producida como subproducto en la reacción, mediante lo cual puede promoverse el avance de la reacción y puede mantenerse la actividad catalítica.

25 Según el método de la presente invención, pueden usarse un alcohol y una amina primaria o secundaria como material de partida para producir la amina terciaria correspondiente con alto rendimiento mediante un procedimiento fácil.

30 Según el método de la presente invención, puede obtenerse la amina terciaria objetivo con alto rendimiento mediante un procedimiento fácil que no necesita ninguna operación de mezclado especial ni ninguna operación de separación del catalizador. El catalizador de tipo película de la presente invención, es decir, el catalizador de tipo película obtenido mediante el procedimiento de producción de la presente invención tiene una actividad catalítica suficiente y apenas se desprende el catalizador.

Ejemplos

35 Los siguientes ejemplos describen la práctica de la presente invención. Los ejemplos se exponen para la mera ilustración de la presente invención y no pretenden limitar la presente invención.

En los ejemplos y los ejemplos comparativos a continuación, se usaron un aparato de reacción de lecho fijo con circulación mostrado en la figura 1, un aparato de reacción de tanque de burbujeo en la figura 2 y un aparato de reacción de tanque con agitación en la figura 3.

40 En la figura 1, la columna 1 de reacción es un reactor de lecho fijo cilíndrico vertical cargado con el catalizador y que puede regular la temperatura mediante calentamiento externo. El tanque 2 intermedio es un tanque para almacenar reactantes líquidos y/o una mezcla de productos, que se hace circular mediante la bomba 3 entre el tanque 2 intermedio y la columna 1 de reacción. Se alimentan de manera continua los reactantes y/o una mezcla de productos, y una amina primaria o secundaria gaseosa y un gas de hidrógeno, a través del conducto 4 desde el extremo inferior de la columna 1 de reacción, a la vez que se recuperan de manera continua un material sin reaccionar y/o una mezcla de productos y un gas de hidrógeno desde el extremo superior y se introducen en el tanque 2 intermedio. Se descargan de manera continua una amina primaria o secundaria gaseosa sin reaccionar y agua a través del conducto 5. En los componentes descargados del conducto 5, puede estar contenida una neblina de componentes tales como el alcohol y/o la amina terciaria formada además de los componentes descritos anteriormente, y se licuan estos componentes mediante el condensador 6 y se devuelven al tanque 2 intermedio, y se descargan los componentes gaseosos restantes al exterior del sistema. Se mantiene el interior del sistema de reacción a presiones casi normales.

55 En la figura 2, el tanque 7 de reacción es un reactor de lecho fijo con tanque de burbujeo cargado con el catalizador 8 de tipo película. Los reactantes y/o una mezcla de productos están alojados en el tanque 7 de reacción y puede regularse la temperatura mediante calentamiento externo. Se alimentan una amina primaria o secundaria gaseosa y un gas de hidrógeno desde el conducto 10 a través de una placa 9 filtrante de vidrio (2G) dispuesta en el fondo del tanque 7 de reacción. Se descargan de manera continua una amina primaria o secundaria gaseosa sin reaccionar y agua a través del conducto 11. En los componentes descargados del conducto 11, puede estar contenido un vapor o

neblina de componentes tales como el alcohol y/o la amina terciaria formada además de los componentes descritos anteriormente, y se licuan estos componentes mediante el condensador 12 y se devuelven al tanque 7 intermedio, y se descargan los componentes gaseosos restantes al exterior del sistema. Se mantiene el interior del sistema de reacción a presiones casi normales.

- 5 En la figura 3, el tanque 13 de reacción es un reactor de lecho fijo con tanque de agitación cargado con un soporte 14 de pilar cuadrado que contiene el catalizador de tipo película. Los reactantes y/o una mezcla de productos están alojados en el tanque 13 de reacción, se mezclan con agitación con una pala 15 de agitación accionada por un motor, y puede regularse la temperatura mediante calentamiento externo. Se alimentan una amina primaria o secundaria gaseosa y un gas de hidrógeno a través del conducto 16 al fondo del tanque 13 de reacción. Se descargan de manera continua una amina primaria o secundaria gaseosa sin reaccionar y agua a través del conducto 17. En los componentes descargados del conducto 17, pueden estar contenidos componentes tales como el alcohol y/o la amina terciaria formada en forma de vapor o neblina, además de los componentes descritos anteriormente. Se licuan los componentes mediante el condensador 18 y se devuelven al tanque 13 intermedio, y se descargan los componentes gaseosos restantes fuera del sistema. Se mantiene el interior del sistema de reacción a presiones casi normales.

Ejemplo de producción 1: Producción de un catalizador de tipo película

Se preparó el catalizador de tipo película A que tiene un catalizador pulverulento fijado con hidroxietilcelulosa como aglutinante de la siguiente manera.

- 20 Se cargó zeolita sintética en un matraz de 1 l, y luego una disolución de nitrato de cobre, nitrato de níquel y cloruro de rutenio disueltos en agua en una razón molar de Cu:Ni:Ru = 4:1:0,01, y se calentó la mezcla con agitación. Se añadió gota a gota una disolución acuosa de carbonato de sodio al 10% en peso a la misma a 90°C mientras que se controlaba el pH de la disolución acuosa en el intervalo de 9 a 10. Tras envejecimiento durante 1 hora, se filtraron los precipitados, se lavaron con agua, se secaron a 80°C durante 10 horas y se calcinaron a 600°C durante 3 horas para dar un catalizador pulverulento. El contenido de óxidos metálicos y zeolita sintética en el catalizador pulverulento resultante eran del 50% en peso y el 50% en peso, respectivamente.

- 30 Se añadieron 10 partes en peso de hidroxietilcelulosa (SP-500 fabricado por Daicel Chemical Industries, Ltd.) como aglutinante a 90 partes en peso del catalizador pulverulento y se mezclaron con 300 partes en peso de agua en un molino de bolas (medios, bola de zirconia) para formar un recubrimiento. Se usó una hoja de acero inoxidable (grosor de 20 µm, láminas de 10 cm x 30 cm x 5) como sustrato, y se aplicó el recubrimiento sobre el mismo mediante una recubridora de barras, se secó a 50°C durante 10 minutos y se unió por contacto mediante una máquina de prensa de rodillos para fijar un catalizador de tipo película en ambos lados de la hoja de acero inoxidable. Como resultado de la medición del grosor de este catalizador de tipo película con un medidor del grosor de película de tipo por contacto (Laser Hologauge LGH-110 fabricado por Mitsutoyo), el grosor del catalizador de tipo película en un lado, excluyendo el grosor de la hoja de acero inoxidable, era de 20 µm. Se corrugó de manera ondulada parte de las muestras de catalizador así obtenidas como el catalizador de tipo película fijado en ambos lados de la hoja de acero inoxidable, se apilaron de manera alterna con las muestras de catalizador planas restantes y se enrollaron entre sí. El peso total del catalizador de tipo película, excluyendo el peso de la hoja de acero inoxidable, era de 7,5 g.

Ejemplo de producción 2: Producción de catalizadores de tipo película

- 40 Se prepararon los catalizadores de tipo película B a E que tienen el catalizador pulverulento fijado con resina de fenol como aglutinante de la siguiente manera.

- 45 Se añadió resina de fenol (PR-9480 con el 58% de componentes no volátiles, fabricado por Sumitomo Bakelite) como aglutinante al catalizador pulverulento preparado según el ejemplo de producción 1, de manera que el contenido de componentes no volátiles en la resina de fenol estaba en la razón mostrada en la tabla 2 a continuación. Se añadió 2-butanol como disolvente al mismo de manera que el contenido en sólidos (el catalizador pulverulento y los componentes no volátiles en la resina de fenol) llegaron a ser del 55%. Se mezcló de manera preliminar la mezcla mediante un instrumento Disper durante 10 minutos, luego se mezcló y se dispersó a 1500 rpm durante 70 minutos en un molino de cesta (SS-3 fabricado por ASADA IRON WORKS, Co., Ltd., cargado con 800 ml (1900 g) de perlas de titania de 1,4 mm de diámetro) para formar un recubrimiento. Se usó una hoja de cobre (grosor de 40 µm, láminas de 6,5 cm x 18 cm x 20) como sustrato, y se aplicó el recubrimiento mediante una recubridora de barras en ambos lados del sustrato y se secó a 150°C durante 30 segundos. Se corrugó de manera ondulada la mitad de las muestras de catalizador secadas, se apilaron de manera alterna con las muestras de catalizador planas restantes y se enrollaron entre sí, seguido por curado a 150°C durante 90 minutos para fijar el catalizador de tipo película en ambos lados de la hoja de cobre. El grosor del catalizador de tipo película resultante en un lado de la hoja de cobre, excluyendo el grosor de la hoja de cobre, y el peso total del catalizador excluyendo el peso de la hoja de cobre eran tal como se muestran en la tabla 2.

Ejemplo de producción 3: Producción de un catalizador de tipo película

Se preparó el catalizador de tipo película F para la reacción a escala piloto, que tiene el catalizador pulverulento fijado con resina de fenol como aglutinante, de la siguiente manera.

- 5 Se añadió resina de fenol (PR-9480 con el 58% de componentes no volátiles, fabricado por Sumitomo Bakelite) como aglutinante a 100 partes en peso del catalizador pulverulento preparado según el ejemplo de producción 1, de manera que el contenido de componentes no volátiles en la resina de fenol llegó a ser de 47,7 partes en peso. Se añadió 4-metil-2-pentanona como disolvente al menos de manera que el contenido en sólidos (el catalizador pulverulento y los componentes no volátiles en la resina de fenol) llegó a ser del 55%. Se mezcló de manera preliminar la mezcla mediante un instrumento Disper durante 10 minutos, luego se mezcló y se dispersó durante 70 minutos en un molino de cesta (SS-3 fabricado por ASADA IRON WORKS, Co., Ltd.) para formar un recubrimiento.
- 10 Se usó una hoja de cobre (grosor de 40 μm , 0,3 m x 36 m) como sustrato, y se aplicó el recubrimiento mediante una recubridora de grabado en ambos lados del sustrato y se secó a 150°C durante 30 segundos. Se cortó la muestra secada resultante en 600 piezas con 30 cm x 6 cm, y se corrugó de manera ondulada la mitad de las piezas, se apilaron de manera alterna con las muestras de catalizador planas restantes, se cargaron en un soporte de pilar cuadrado usado en un reactor de lecho fijo con tanque de agitación, y se curaron a 150°C durante 90 minutos, para
- 15 fijar el catalizador de tipo película en ambos lados de la hoja de cobre. El grosor del catalizador de tipo película resultante en un lado, excluyendo el grosor de la hoja de cobre, era de 4,9 μm , y el peso total del catalizador de tipo película excluyendo el peso de la hoja de cobre era de 202 g.

Ejemplo de producción comparativo 1: Producción de un catalizador de tipo gránulo

- 20 Se preparó un catalizador de tipo gránulo que tiene una sustancia activa catalítica fijada mediante moldeo para la preparación de pastillas de la siguiente manera.

- Se moldeó el polvo antes de la calcinación obtenido en la etapa de preparación del catalizador pulverulento en el ejemplo de producción 1 para dar pastillas en una forma cilíndrica de 3 mm de ϕ x 3 mm y luego se calcinaron a 600°C durante 3 horas para dar un catalizador de tipo gránulo. La densidad aparente de este catalizador de tipo gránulo era de 1,5 g/ml. El grosor de este catalizador de tipo gránulo, basado en la superficie externa, se expresó como V_P/S_P en el que V_P es volumen y S_P es área superficial externa, y era de 500 μm .
- 25

Ejemplo 1 y ejemplo comparativo 1

Se usó el aparato de reacción de lecho fijo con circulación mostrado en la figura 1 para producir N-dodecil-N,N-dimetilamina a partir de alcohol laurílico y dimetilamina como materiales de partida.

Ejemplo 1

- 30 Se cargó el catalizador de tipo película A obtenido en el ejemplo de producción 1 en la columna 1 de reacción. El volumen del catalizador de tipo película cargado era de 170 ml, y se formó una pluralidad de trayectorias de flujo que tenían cada una un área de la sección de aproximadamente 0,1 cm^2 que discurren en la dirección axial de la columna 1 de reacción, a partir del catalizador de tipo película. Se introdujeron 600 g de alcohol laurílico (KALCOL 20 fabricado por Kao Corporation) en el tanque 2 intermedio, y a la vez que se alimentaba un gas de hidrógeno a una velocidad de flujo de 0,3 l/min. en cuanto al volumen en condiciones estándar, y se llevó a cabo la circulación del líquido entre el tanque 2 intermedio y la columna 1 de reacción a una velocidad de flujo de 2 l/min. Se aumentó la temperatura en la columna 1 de reacción hasta 210°C, y entonces se alimentó dimetilamina para iniciar la reacción a 210°C. La cantidad de dimetilamina alimentada, que se reguló según el avance de la reacción, era de 0,8 g/min. en promedio durante la reacción. Cinco horas tras iniciarse la reacción, se terminó la alimentación de dimetilamina, y se
- 35
- 40 descargó la disolución completa en el tanque 2 intermedio y la columna 1 de reacción. Como resultado de la cromatografía de gases y la cuantificación mediante el método del porcentaje de área, el alcohol laurílico sin reaccionar era del 1%, la N-dodecil-N,N-dimetilamina formada era del 95% y la N,N-didodecil-N-metilamina como amina terciaria subproducto era del 4%. No pudo detectarse N,N,N-tridodecilamina.

Ejemplo comparativo 1

- 45 Se cargaron 250 g del catalizador de tipo gránulo obtenido en el ejemplo de producción comparativo 1 en la columna 1 de reacción. El volumen del catalizador cargado era de 170 ml. Se aumentó la temperatura en la columna 1 de reacción hasta 210°C mediante el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, y entonces se alimentó dimetilamina para iniciar la reacción. La cantidad de dimetilamina alimentada, que se reguló según el avance de la reacción, era de 0,8 g/min. en promedio durante la reacción. Cinco horas tras iniciarse la reacción, se terminó la alimentación de dimetilamina, y se descargó la disolución completa en el tanque 2 intermedio y la columna 1 de reacción. Como resultado de la cromatografía de gases de la misma manera que en el ejemplo 1, el alcohol laurílico sin reaccionar era del 30%, la N-dodecil-N,N-dimetilamina formada era del 60%, la N,N-didodecil-N-metilamina como amina terciaria subproducto era del 5%, y otros eran del 5%. Es decir, la velocidad de reacción era menor que en el ejemplo 1, la cantidad del subproducto era alta y el rendimiento era bajo, tal como se muestra en la tabla 1.
- 50

- 55 Ejemplos 2 a 5

Se usó el aparato de reacción de tanque de burbujeo mostrado en la figura 2 para producir N-dodecil-N,N-

dimetilamina a partir de alcohol laurílico y dimetilamina como materiales de partida.

Ejemplo 2 (que no es según la invención)

Se cargó el catalizador de tipo película B obtenido en el ejemplo de producción 2 en el tanque 7 de reacción. El volumen del catalizador de tipo película cargado era de 276 ml, y se formó una pluralidad de trayectorias de flujo que tenían cada una un área de la sección de aproximadamente $0,1 \text{ cm}^2$ que discurrían en la dirección vertical del tanque 7 de reacción, a partir del catalizador de tipo película. Se introdujeron 1000 g de alcohol laurílico (KALCOL 20 fabricado por Kao Corporation) en el tanque 7 de reacción, y a la vez que se alimentaba un gas de hidrógeno a una velocidad de flujo de $0,33 \text{ l/min}$. en cuanto al volumen en condiciones estándar, se aumentó la temperatura en el tanque 7 de reacción hasta 220°C , y entonces se alimentó dimetilamina para iniciar la reacción a 220°C . La cantidad de dimetilamina alimentada, que se reguló según el avance de la reacción, era de 300 g en total. Se tomaron muestras de la disolución en el tanque 7 de reacción con el tiempo y se analizaron mediante la cromatografía de gases para cuantificar sus componentes mediante el método del porcentaje de área. Cuando el alcohol laurílico sin reaccionar era del 1%, se terminó la alimentación de dimetilamina para acabar la reacción, y se descargó la disolución completa del tanque 7 de reacción. La actividad de reacción α [% de /Hr/ - sustancia activa] por peso unitario de la sustancia activa catalítica era de $3,5$ [% de /Hr/ - sustancia activa] tal como se determina a partir de la siguiente fórmula (1) usando la concentración C (%) de alcohol sin reaccionar 0,5 horas antes de la conclusión de la reacción, el peso w (g) del catalizador de tipo película, y la cantidad p [partes en peso basadas en 100 partes en peso del catalizador pulverulento] de componentes no volátiles de la resina de fenol incorporados en el catalizador de tipo película.

$$\alpha = \frac{\ln C}{0,5 \left[\frac{w \left(\frac{100}{100+p} \right)}{1000} \times 100 \right]}$$

(1)

Como resultado del análisis cuantitativo de la disolución descargada mediante cromatografía de gases, la N-dodecil-N,N-dimetilamina formada era del 92,1% y la N,N-didodecil-N-metilamina como amina terciaria subproducto era del 5,7%. No pudo detectarse N,N,N-tridecilamina. Se filtró el volumen completo de la disolución descargada a través de un filtro de membrana (compuesto por PTFE con un diámetro de poro de $0,2 \mu\text{m}$), y se lavaron con acetona los sólidos que quedaron sobre el filtro de membrana, se secaron y se pesaron como polvos finos generados a partir del catalizador de tipo película, para determinar la cantidad de los polvos finos generados. La cantidad de los polvos finos generados era de 0,13 g.

Medición del volumen de poros

Se midió el volumen de poros con un diámetro en el intervalo de 10 nm a $5 \mu\text{m}$ con un instrumento de medición de porosidad de mercurio (Pore Sizer 9320) fabricado por ShimadZu Corporation. A partir del volumen de poros medido V [ml] y el área superficial del sustrato S [m^2] del catalizador de tipo película usado en la medición, se calcula el volumen de poros V_s [ml/m^2] por área superficial unitaria del sustrato en la presente invención según la ecuación: $V_s = V/S$. La muestra de catalizador de tipo película, por ejemplo cuando se fija en ambos lados de un sustrato plano de $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ de tamaño, tiene un área superficial S de $8 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, o la muestra de catalizador de tipo película cuando se fija en un lado de un sustrato plano que tiene el mismo tamaño que anteriormente tiene un área superficial S de $4 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. Como resultado de la medición, el volumen de poros V_s era de $2,9 \text{ ml/m}^2$.

Ejemplos 3 a 5

Se produjo N-dodecil-N,N-dimetilamina a partir de alcohol laurílico y dimetilamina como material de partida en las condiciones mostradas en la tabla 2 mediante el mismo método que en el ejemplo 2. La actividad de reacción por peso unitario de la sustancia activa catalítica, los resultados de la cuantificación de la disolución descargada mediante cromatografía de gases, la cantidad de los polvos finos generados a partir del catalizador de tipo película, y el volumen de poros eran tal como se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 6

Usando el aparato de reacción de tanque de agitación mostrado en la figura 3, se produjo N-dodecil-N,N-dimetilamina a partir de alcohol laurílico y dimetilamina como material de partida.

Se cargó el catalizador de tipo película F obtenido en el ejemplo de producción 3 en el soporte 14 de pilar cuadrado y se ajustó en el tanque 13 de reacción. El volumen del catalizador de tipo película cargado era de $10,4 \text{ l}$, y se formó

5 una pluralidad de trayectorias de flujo que tenían cada una un área de la sección de aproximadamente 0,1 cm² que
 10 discurrían en la dirección vertical del tanque 13 de reacción, a partir del catalizador de tipo película. Se introdujeron
 46,1 kg de alcohol laurílico (KALCOL 20 fabricado por Kao Corporation) en el tanque 13 de reacción, y a la vez que
 se alimentaba un gas de hidrógeno a una velocidad de flujo de 25 l/min. en cuanto al volumen en condiciones
 estándar, se agitó la disolución a un número de revoluciones de 550 rpm con una pala de turbina cóncava, se
 aumentó la temperatura en el tanque 13 de reacción hasta 225°C, y entonces se alimentó dimetilamina para iniciar la
 reacción a 225°C. La cantidad de dimetilamina alimentada, que se reguló según el avance de la reacción, era de
 50 g/min. en promedio durante la reacción. 4,8 horas tras iniciarse la reacción, se terminó la alimentación de
 dimetilamina, y se descargó toda la disolución del tanque 13 de reacción. Como resultado de la cromatografía de
 gases y la cuantificación mediante el método del porcentaje de área, el alcohol laurílico sin reaccionar era del 1%, la
 N-dodecil-N,N-dimetilamina formada era del 92,4% y la N,N-didodecil-N-metilamina como amina terciaria
 subproducto era del 5,1%. No pudo detectarse N,N,N-tridecilamina.

Tabla 1

| | | Ejemplo 1 | Ejemplo comparativo 1 |
|--|------------------|---|-----------------------------|
| Catalizador | | Catalizador de tipo película A | Catalizador de tipo gránulo |
| Sustancia activa catalítica | | Catalizador pulverulento de elemento ternario de Cu-Ni-Ru | |
| Cantidad de combinación | (partes en peso) | 90 | 100 |
| Aglutinante | | Hidroxietilcelulosa | - |
| Cantidad de combinación | (partes en peso) | 10 | - |
| Peso (excluyendo la hoja de sustrato) | (g) | 7,5 | 250 |
| Grosor de película | (μm) | 20 | 500* |
| Tiempo de reacción | (Hr) | 5 | 5 |
| Actividad de reacción | (% de /Hr/) | 1,2 | 0,006** |
| N-Dodecil-N,N-dimetilamina | (% en peso) | 95 | 60 |
| N,N-Didodecil-N-metilamina | (% en peso) | 4 | 5 |
| Alcohol laurílico | (% en peso) | 1 | 30 |

*El grosor de película del catalizador de tipo gránulo es el grosor basado en la superficie externa.

** Debido a que quedó el 30% de alcohol de partida sin reaccionar, se calculó la actividad de reacción mediante la fórmula (1) en la que se sustituyó InC por InC-In30 y p era de 0.

15

Tabla 2

| | | Ejemplo 2* | Ejemplo 3 | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 |
|------------------------------|------------------|---|-----------|-----------|-----------|
| Catalizador de tipo película | | B | C | D | E |
| Sustancia activa catalítica | | Catalizador pulverulento de elemento ternario de Cu-Ni-Ru | | | |
| Cantidad de combinación | (partes en peso) | 100 | 100 | 100 | 100 |

ES 2 410 583 T3

| Resina de fenol | | PR-9 4 8 0 (58% de componentes no volátiles) | | | |
|---|----------------------------|--|------|------|------|
| Cantidad de componentes no volátiles combinados | (partes en peso) | 11,1 | 25 | 53,8 | 47,7 |
| Peso (excluyendo la hoja de cobre) | (g) | 5,0 | 5,1 | 13,7 | 5,6 |
| Grosor de película | (μm) | 5,3 | 5,2 | 14,5 | 6,2 |
| Volumen de poros | (ml/m^2) | 2,9 | 2,1 | 3,3 | 1,9 |
| Actividad de reacción | (% de /Hr/) | 3,5 | 3,1 | 1,7 | 3,5 |
| N-Dodecil-N,N-dimetilamina | (% en peso) | 92,1 | 92,5 | 86,0 | 93,7 |
| N,N-Didodecil-N-metilamina | (% en peso) | 5,7 | 5,8 | 10,6 | 4,7 |
| Cantidad de polvos finos generados | (g) | 0,13 | 0,05 | 0,04 | 0,03 |

* que no es según la invención

REIVINDICACIONES

1. Catalizador de tipo película para la producción de una amina terciaria a partir de un alcohol y una amina primaria o secundaria como materiales de partida, que comprende resina sintética en una cantidad de 20 a 80 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de un catalizador pulverulento.
- 5 2. Catalizador de tipo película según la reivindicación 1, que tiene un grosor de 100 μm o menos.
3. Catalizador de tipo película según la reivindicación 1 ó 2, que comprende cobre.
4. Catalizador de tipo película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que se fija sobre la superficie de un sustrato.
- 10 5. Catalizador de tipo película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que tiene un volumen de poros de 0,5 a 30 ml/m^2 .
6. Catalizador de tipo película según la reivindicación 5, en el que la resina sintética comprende resina termoendurecible.
7. Catalizador de tipo película según la reivindicación 5 ó 6, en el que la resina sintética comprende resina de fenol.
- 15 8. Catalizador de tipo película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el sustrato es una hoja metálica.
9. Catalizador de tipo película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el sustrato es una estructura de panal de abeja.
- 20 10. Procedimiento para producir una amina terciaria, que comprende una etapa de hacer reaccionar un alcohol con una amina primaria o secundaria en presencia del catalizador de tipo película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Uso del catalizador de tipo película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la producción de una amina terciaria haciendo reaccionar un alcohol con una amina primaria o secundaria.

Fig. 1

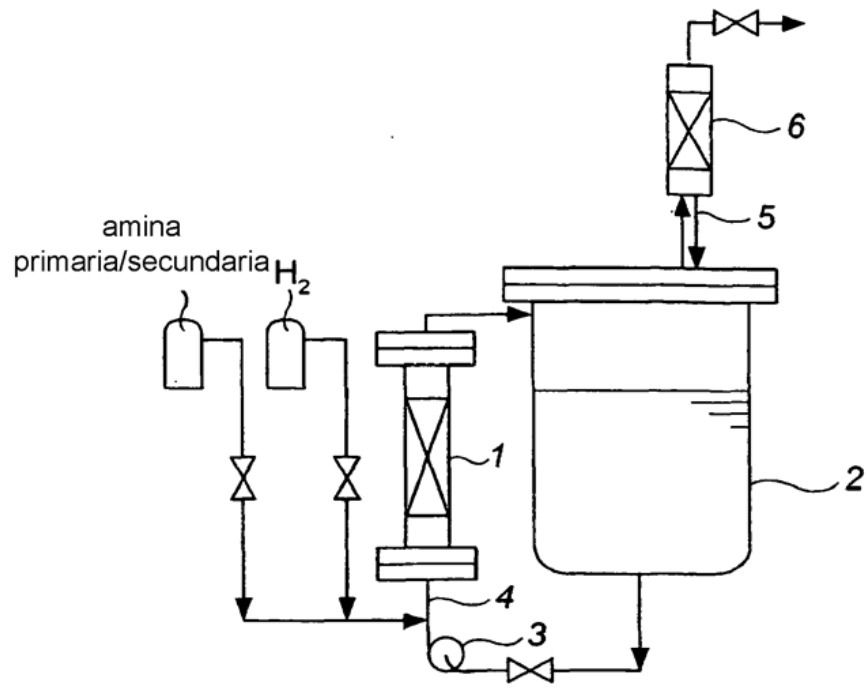


Fig.2

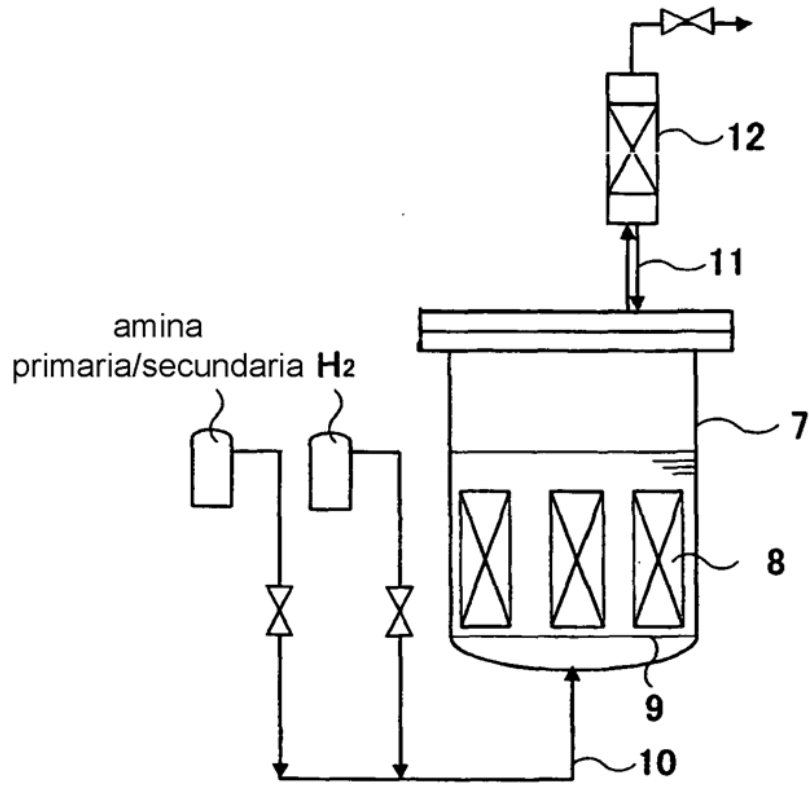


Fig.3

