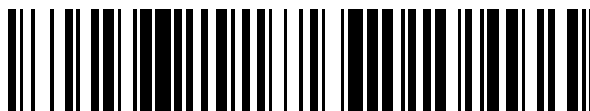


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 719**

51 Int. Cl.:

C07C 209/16 (2006.01)

C07C 209/26 (2006.01)

C07C 211/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2011 E 11711947 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2013 EP 2556045**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de terc-butilaminas secundarias asimétricas en fase gaseosa**

30 Prioridad:

07.04.2010 EP 10159244

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

24.01.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**MÜLLER, CHRISTOPH;
WIGBERS, CHRISTOF WILHELM;
MELDER, JOHANN-PETER;
HADERLEIN, GERD y
GUTFRUCHT, NORBERT**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 439 719 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 la preparación de terc-butilaminas secundarias asimétricas en fase gaseosa

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de terc-butilaminas secundarias asimétricas mediante aminación continua en fase gaseosa haciendo reaccionar terc-butilamina en presencia de un alcohol o aldehído e hidrógeno en catalizadores de hidrogenación.

Las aminas secundarias representan sustancias de uso industrial importantes. Estas sirven, por ejemplo, como catalizadores de polimerización y endurecimiento para la fabricación de cuerpos de moldeo de plástico basados en epóxidos y poliuretanos, como inhibidores de la corrosión y como sustancias de partida para agentes floculantes y detergentes. Adicionalmente se usan aminas secundarias como productos intermedios en protección de plantas.

10 Aminas asimétricas con restos terc-butilo y alquilo se describen como sustancias de partida para la producción de aceleradores de la vulcanización para caucho en el documento WO-A-2009/084538 y son de especial interés.

Se pueden obtener aminas secundarias mediante alquilación de aminas primarias con halogenuros de alquilo, mediante acetilación de aminas primarias y a continuación reducción del grupo carbonilo con hidruro de litio y aluminio y mediante aminación reductora, de forma particular hidrogenante, de aldehídos con aminas primarias.

15 Esto es válido principalmente también para aminas secundarias asimétricas que contienen grupos terc-butilo:

J. C. Bottaro y col. describe en Journal of Organic Chemistry, 1991, 56, páginas 1305 a 1307, que se puede obtener etil-terc-butilamina mediante reacción de terc-butilamina con bromuro de etilo en relación molar 3:1 con 85% de rendimiento. Es desventajoso en este procedimiento que el ácido bromhídrico que se obtiene conduzca tras neutralización a generación de sal, que separa terc-butilamina en exceso por motivos económicos y se debe devolver y porque aparecen problemas de corrosión.

20

M. Newcomb y col. describe en cambio en Journal of the American Chemical Society, 1990, 112, páginas 5186 a 5193, acetilar la terc-butilamina con anhídrido acético (rendimiento del 40 %) y reducir la N-terc-butilacetamida obtenida con hidruro de litio y aluminio dando etil-terc-butilamina. Sin embargo el procedimiento en dos etapas posibilita solo bajos rendimientos y se ve perjudicado por la generación de compuestos de aluminio que contienen oxígeno.

25

Yu. Smirnow y col. describe en Zhurnal Organicheskoi Khimii (1992), 28 (3), páginas 461 a 467, que se puede preparar etil-terc-butilamina también mediante aminación reductora electroquímica de acetaldehído con terc-butilamina en cátodos de plomo con rendimiento del 60%. Son desventajosos sobre todo los bajos rendimientos.

Se conoce igualmente la aminación de alcoholes con aminas primas e hidrógeno en presencia de catalizadores de hidrogenación dando aminas secundarias asimétricas correspondientes. De este modo ya se describe en el documento EP-A 233.317 que se pueden preparar aminas secundarias y terciarias mediante reacción de alcoholes primarios o secundarios que contienen de 1 a 5 átomos de carbono con aminas primarias o secundarias en fase gaseosa en presencia de hidrógeno y catalizadores que contienen cobre y óxidos de cromo (42% en peso CuO, 38% en peso Cr₂O₃, 20% en peso Al₂O₃). No se describe un procedimiento para la preparación de terc-butilaminas asimétricas con altos rendimientos. El único ejemplo de realización para la síntesis de aminas secundarias es la reacción de n-butanol con etilamina en la relación molar 3 a 1 a 174 - 180° C dando N-etil-n-butilamina. La conversión de n-butanol alcanza a este respecto 52,9%, la selectividad de N-etil-n-butilo el 81,6%. Es desventajoso también el alto gasto de destilación para el procesamiento de la descarga de hidrogenación, que se compone hasta 69,2% en peso del n-butanol que no ha reaccionado, hasta 8,1% en peso de etilamina que no ha reaccionado y solo hasta 16,7% en peso del producto final N-etil-n-butilamina. Otra desventaja consiste en el uso de catalizadores que son problemáticos debido a su contenido en cromo en lo que se refiere a su carga medioambiental.

30

35

40

El documento DE-A 19859776 describe que la aminación se lleva a cabo en fase gaseosa a temperaturas de 80 a 300° C, preferiblemente de 120 a 270° C, con especial preferencia de 160 a 250° C. Las presiones son de 100 a 40000 kPa (1 a 400 bar), preferiblemente de 100 a 10000 kPa (1 a 100 bar), con especial preferencia de 100 a 5000 kPa (1 a 50 bar). La carga de catalizador se encuentra en el intervalo de 0,01 a 2, preferiblemente de 0,05 a 0,5 kg de alcohol por litro de catalizador (volumen aparente) y hora. Por mol de alcohol o aldehído se trabaja con cantidades estequiométricas, sub- o sobre-estequiométricas de aminas primarias o secundarias, preferiblemente con cantidades aproximadamente estequiométricas. Como catalizadores se usan cobre y compuestos que contienen oxígeno de titanio como cuerpos de moldeo que se preparan con adición de cobre metálico. La terc-butilamina está comprendida concretamente por la fórmula III general del documento DE-A 198 59 776, pero como agente de aminación preferido se omite de forma explícita la serie de las alquil C₄-aminas.

45

50

Del documento WO-A 2005/110969 se desprende que alcoholes, pero de forma particular aldehídos, se pueden hacer reaccionar en fase gaseosa con aminas primarias o secundarias en presencia de hidrógeno y catalizadores que contienen cobre isotérmicamente dando aminas secundarias o terciarias. La aminación se lleva a cabo de 80 a 300° C, preferiblemente de 150 a 250° C, con especial preferencia de 170 a 230° C y presiones absolutas de 100 a 30000 kPa (1 a 300 bar), preferiblemente de 100 a 5000 kPa (1 a 50 bar), con especial preferencia de 100 a 3000 kPa (1 a 30 bar). La carga de catalizador se encuentra en el intervalo de 0,1 a 2,0, preferiblemente de 0,1 a 1,0, con especial preferencia de 0,2 a 0,6 kg de alcohol por litro de catalizador y hora. La masa catalíticamente activa del precursor de catalizador antes de la reducción con hidrógeno contiene óxido de aluminio, dióxido de circonio, dióxido de titanio y/o dióxido de silicio. El componente amino se usa preferiblemente en la cantidad molar de 0,9 a 100 veces, de forma particular de 1 a 10 veces la cantidad molar, respectivamente referido al alcohol o aldehído usado. No están contenidos en los doce ejemplos de realización para la preparación de aminas secundarias I, partiendo de alcoholes o aldehídos y terc-butilamina.

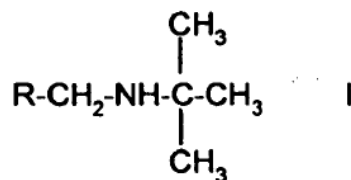
En *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2002, 344, página 1041, capítulo 3.1, primer párrafo, se describe que en la conversión de una amina con un compuesto de carbonilo los rendimientos y selectividades dependen en gran medida del impedimento estérico de los compuestos de partida. Este impedimento estérico juega según *Advanced Synthesis & Catalysis* también un papel en el campo de la función amina (capítulo 3.1, tercer párrafo). De este modo en la aminación reductora de acetona con 2,4,6-trimetil-anilina se genera la amina secundaria solo en 36%, con anilina por el contrario con 98% de rendimiento (capítulo 3.1, tercer párrafo y esquema 10). De *Advanced Synthesis & Catalysts* se desprende por tanto para el especialista en la técnica que en la aminación de alcoholes o aldehídos con terc-butilamina se obtienen bajos rendimientos y selectividades para la terc-butilamina de fórmula I asimétrica, secundaria.

En *Synthesis*, nº 2, 1974, páginas 127-128 de J.C. Stowell y S.J. Padegimas se da a conocer en una publicación con el título "Preparation of Sterically Hindered Secondary Amines" un procedimiento para la preparación de terc-butilaminas asimétricas secundarias mediante reacción de terc-butilamina con una cetona en presencia de una cantidad catalítica de tetracloruro de titanio, seguida de hidrogenación sobre óxido de platino a 4 atmósferas y temperatura ambiente. El uso de la cetona se realiza a este respecto en presencia de un catalizador de ácido de Lewis (TiCl₄), con ello se puede formar la imina correspondiente. El uso de catalizadores ácidos de Lewis es sin embargo no necesario con el uso de aldehídos o alcoholes además de la terc-butilamina según el procedimiento de la invención, de modo que el procedimiento de acuerdo con la invención representa un procedimiento simplificado y económico.

El objetivo ha consistido por tanto en proporcionar un procedimiento en continuo para la aminación de alcoholes o aldehídos con terc-butilamina e hidrógeno en presencia de catalizadores de hidrogenación que hiciera posible obtener las terc-butilaminas de fórmula I secundarias asimétricas fuertemente impedidas estéricamente con buenos rendimientos y mayor selectividad sin uso de catalizadores perjudiciales para el medio ambiente.

Un objetivo adicional del procedimiento es asegurar un procesamiento simple y productivo del producto de procedimiento.

Este objetivo se consigue mediante un procedimiento para la preparación de terc-butilaminas secundarias asimétricas de fórmula I

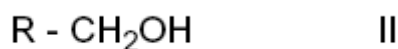


en la que R se selecciona del grupo de hidrógeno, restos alifáticos lineales o ramificados con uno a 15 átomos de carbono, restos cicloalifáticos con 5 a 10 átomos de carbono, restos aralquilo o restos fenilo, que pueden estar sustituidos en la posición o, m y/o p con restos alifáticos con uno a 4 átomos de carbono, mediante aminación continua de alcoholes de fórmula II o aldehídos de fórmula III con terc-butilamina e hidrógeno en fase gaseosa en presencia de catalizadores de hidrogenación, que comprende las siguientes etapas:

(i) preparación de un reactor cargado con el catalizador de hidrogenación

(ii) calentamiento del reactor a temperaturas en el intervalo de 60 a 240° C y aplicación de una presión en el intervalo de 100 a 10000 kPa (1 a 100 bar),

(iii) adición continua de hidrógeno, terc-butilamina y un alcohol de fórmula II



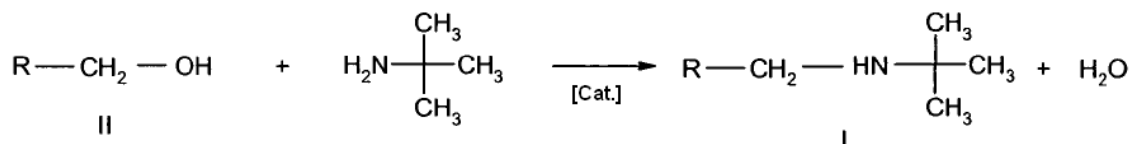
o un aldehído de fórmula III



- 5 en el reactor tras la etapa (ii), en donde la relación molar de alcohol de fórmula II o aldehído de fórmula III a terc-butilamina se encuentra en el intervalo de 0,5 a 1 a 1,4 a 1 y R tanto para el alcohol de fórmula II como también para el aldehído de fórmula III tiene el mismo significado que R en la fórmula I

(iv) enfriamiento y descompresión del reactor y retirada de la descarga de hidrogenación obtenida de la etapa (iii).

- 10 La reacción de acuerdo con la invención con un alcohol de fórmula II puede describirse mediante la siguiente ecuación de fórmulas:



La aminación se lleva a cabo en continuo en fase gaseosa.

Se alimentan en forma de gas terc-butilamina con punto de ebullición de 44° C a 101, 3 kPa (1013 mbar), un alcohol de fórmula II



o un aldehído de fórmula III



- 20 y dado el caso disolventes al reactor de hidrogenación, en donde tanto en la terc-butilamina secundaria asimétrica de fórmula I como también en el alcohol de fórmula II y el aldehído de fórmula III, R se selecciona del grupo de hidrógeno, restos alifáticos lineales o ramificados con uno a 15 átomos de hidrógeno, restos cicloalifáticos con 5 a 10 átomos de carbono, restos aralquilo o restos fenilo, que pueden estar sustituidos en posición o, m y/o p por restos alifáticos con uno a 4 átomos de carbono. Son preferidos los restos aralquilo o fenilo con restos alifáticos seleccionados del grupo de metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo y/o terc-butilo.

- 25 Alcoholes primarios preferidos de fórmula II son adecuados seleccionados del grupo de metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, 2-metil-1-propanol, alcohol piválico, n-pentanol, n-hexanol, 2-etilhexanol, 2-metil-1-pentanol, 3-metil-1-pentanol, 4-metil-1-pentanol, n-octanol, n-decanol, n-undecanol, n-dodecanol, 2-fenil-etanol, 2-ciclopentiletanol, 2-ciclohexiletanol, 2-cicloheptiletanol, metil-feniletanol, alcohol bencílico, alcohol metilbencílico o mezclas de estos alcoholes.

- 30 Alcoholes primarios especialmente preferidos de fórmula II se seleccionan del grupo de metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, 2-metil-1-propanol, n-pentanol o mezclas de estos compuestos.

Con muy especial preferencia se seleccionan alcoholes de fórmula II del grupo de metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, 2-metil-1-propanol o mezclas de estos alcoholes. De forma particular con muy especial preferencia el alcohol primario de fórmula II es etanol o n-butanol.

En lugar de alcoholes primarios II se pueden usar también los aldehídos III que se generan mediante deshidratación de alcoholes II como compuestos de partida en fase gaseosa, en donde debe estar presente en este caso al menos 1 equivalente de hidrógeno durante la hidrogenación en el reactor.

5 Se prefiere sin embargo el uso de alcoholes primarios de fórmula II. La aminación del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 60 a 240° C, preferiblemente en el intervalo de 80 a 230° C. La aminación de alcoholes de fórmula II se realiza a temperaturas de 150 a 240° C, preferiblemente de 170 a 230° C, con especial preferencia de 180 a 220° C. Si se lleva a cabo la aminación con los aldehídos de fórmula III como compuestos de partida, entonces se mantienen temperaturas de 60 a 200° C, preferiblemente de 80 a 170° C, con especial preferencia de 100 a 150° C.

10 Según la estequiometría de la aminación no se requiere partiendo de alcoholes hidrógeno alguno. Se recomienda sin embargo alimentar hidrógeno, preferiblemente en una cantidad de 150 a 250 litros normales, con especial preferencia en cantidades de 180 a 220 litros normales de hidrógeno por litro de catalizador y hora. Con uso de aldehídos de fórmula III debe estar presente al menos un mol de hidrógeno por mol de aldehído III.

15 La presión total en el reactor a la temperatura respectiva se compone de las presiones parciales de las sustancias individuales y de los productos de reacción, por ejemplo, hidrógeno, terc-butilamina, alcohol de fórmula II o aldehído de fórmula III, terc-butilamina secundaria asimétrica I, agua y dado el caso un disolvente usado conjuntamente. Mediante compresión de hidrógeno se aumenta la presión a la presión de reacción deseada. Para equilibrar el consumo de hidrógeno se mantiene constante la presión total durante el tiempo de reacción mediante post-compresión de hidrógeno.

20 La presión total era de 100 a 10000 kPa (1 a 100 bar), preferiblemente de 100 a 5000 kPa (1 a 50 bar), con especial preferencia de 100 a 2500 kPa (1 a 25 bar), de forma particularmente preferida de 100 a 2000 kPa (1 a 20 bar).

25 La relación molar de alcohol de fórmula II o aldehído de fórmula III a terc-butil-amina se encuentra preferiblemente en el intervalo de 1,4 a 1 a de 0,5 a 1, con especial preferencia en el intervalo de 1,0 a 1 a de 0,5 a 1, con muy especial preferencia en el intervalo de 0,8 a 1 a de 0,5 a 1. Mediante la elección de esta relación molar se consigue una mayor conversión de alcoholes de fórmula II o de aldehídos de fórmula III. Al mismo tiempo se provoca mediante la elección de esta relación molar una mayor selectividad para la amina secundaria de fórmula I.

Puede ser ventajoso llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención en presencia de un disolvente inerte en las condiciones de reacción. Estos disolventes inertes se seleccionan a este respecto del grupo de N-metilpirrolidona o éteres como tetrahidrofurano, dioxano, etilenglicoldimetiléter.

30 Se prefiere sin embargo trabajar en ausencia de un disolvente.

La carga del catalizador se encuentra por lo general en el intervalo de 0,05 a 0,5 preferiblemente de 0,1 a 0,4, con especial preferencia de 0,2 a 0,3 kg de alcohol de fórmula II o aldehído de fórmula III por litro de catalizador (volumen aparente) y hora.

35 Como catalizadores para el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden usar todos los catalizadores de hidrogenación conocidos por el especialista en la técnica, como se describen, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4ª edición, tomo 11/1, página 602, y Handbook of heterogeneous catalysis, 2ª edición, tomo 7, página 3548, Wiley VCH. Como catalizadores se tienen en cuenta en consecuencia los metales y/o los compuestos de oxígeno de metales níquel, cobalto, rutenio, rodio, paladio, platino y cobre o mezclas de estos metales y/o de compuestos de oxígeno de estos metales. Son también adecuados como catalizadores Raney cobalto, cobre y níquel.

40 Se prefieren para el procedimiento de acuerdo con la invención con el uso de alcoholes de fórmula II catalizadores que contienen óxidos de cobre, estando el óxido de cobre aplicado sobre soporte oxidico. La cantidad de óxido de cobre, calculada como CuO, asciende a este respecto a 1 a 70% en peso, preferiblemente a 2 a 65% en peso, con especial preferencia a 3 a 60% en peso, referida a la masa total del precursor de catalizador oxidico. Este precursor de catalizador se hidrogena bien antes de la hidrogenación o en la fase de partida de la hidrogenación en presencia de alcoholes II o aldehídos III dando cobre elemental. Como soportes de catalizador son adecuados, por ejemplo, óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de circonio y/o carbón activo. Con masa catalíticamente activa se entiende a este respecto la suma de compuestos de cobre que contienen oxígeno y soportes oxidicos. Es especialmente preferido un precursor de catalizador que se componga de 1 a 70% en peso de
45
50 óxido de cobre y el resto hasta 100% de óxido de aluminio.

La masa catalíticamente activa de los catalizadores usados en el procedimiento de acuerdo con la invención puede contener además uno o varios elementos de estado de oxidación 0 o sus compuestos inorgánicos u orgánicos, seleccionados de los grupos IA a VIA y IB a VIIB y VIII del sistema periódico de los elementos.

5 La preparación de catalizadores de cobre soportados se describe de forma detallada en las solicitudes WO 2005/110969 y DE 19859776. El contenido de estas solicitudes se incorpora en toda su extensión a la presente invención.

10 Se prefiere ajustar para el procedimiento de acuerdo con la invención una carga de catalizador en un intervalo de 0,1 a 0,3 kg de terc-butilamina por l de catalizador por hora. En este intervalo se favorece tanto la selectividad para la amina secundaria de fórmula I como también la conversión de la terc-butilamina usada. Con mayores cargas de catalizador la conversión de la terc-butilamina usada es baja y con menores cargas de catalizador se forma en buena medida producto secundario (amina terciaria de fórmula IV) con lo que la selectividad para el producto (amina secundaria de fórmula I) retrocede. Se prefiere especialmente ajustar una carga de catalizador de 0,15 a 0,25 kg de terc-butilamina por l de catalizador por hora. Se ajusta con especial preferencia estas cargas de catalizador en combinación con el uso de un catalizador que contiene CuO, de forma particular, con uno cuyo precursor de catalizador se componga de 1 a 70% en peso de óxido de cobre y hasta el 100% de la proporción que queda de óxido de aluminio.

20 Como reactores sirven preferiblemente reactores tubulares llevándose a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención preferiblemente en forma de circuito de gas. Por circuito de gas se entiende a este respecto que no se excluye hidrógeno que no haya reaccionado del procedimiento, sino que junto con compuestos en forma de gas en las condiciones de reacción de la condensación de la descarga de hidrogenación se devuelve al reactor de hidrogenación.

Los precursores de catalizador oxídicos se muelen, se mezclan con coadyuvantes de moldeo, dándoles forma de comprimidos, esferas, anillos o hebras y se reducen bien fuera o en el reactor con hidrógeno y se disponen como sólidos en el reactor.

25 Los productos de partida se vaporizan y se conducen de forma continua en operación al calderín de colas o por escurrimiento por el catalizador que se encuentra en el reactor.

Es también posible llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención en un lecho fluidizado con material de catalizador que se encuentra en movimiento bien sobre el lecho o en el lecho.

30 La corriente de gas que se genera en la condensación de la descarga de reacción en forma de gas, que contiene hidrógeno en exceso y dado el caso compuestos de partida, se devuelve a la hidrogenación (gas de circuito). El gas de circuito se puede usar en una forma de realización preferida para la vaporización de productos de partida y contiene al mismo tiempo también el reactante hidrógeno para el procedimiento de acuerdo con la invención.

El gas de circuito contiene preferiblemente al menos 10, con especial preferencia 50 a 100, con muy especial preferencia de 80 a 100% en volumen de hidrógeno.

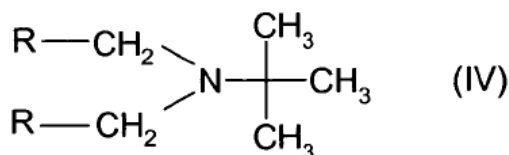
35 La cantidad de gas de circuito se encuentra a presión de operación preferiblemente en el intervalo de 40 a 1000 m³ por m³ de catalizador y hora, de forma particular de 100 a 700 m³ por m³ de catalizador y hora. Las sustancias de partida se alimentan tras vaporización en el gas de circuito al reactor en forma de gas. Sin embargo, es también posible vaporizar los productos de partida y mezclar el gas de circuito en forma de gas.

40 Las cantidades de gas residual excluidas de la corriente de circuito se encuentran en un intervalo de 5 a 800 metros cúbicos normales por hora, de forma particular de 20 a 300 metros cúbicos normales por hora.

Reactores adecuados para una forma de proceder en circuito de gas se describen en Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición tomo B 4, páginas 199 - 238, "Fixed-Bed Reactors". La figura 2 en el documento DE 19859776 muestra un equipo a presión en fase gaseosa operable en continuo, en el que los productos de partida se alimentan al gas de circuito.

45 Con muy especial preferencia se lleva a cabo la aminación en un reactor de haz de tubos o en un equipo monotubular. En un equipo monotubular el reactor tubular se compone de una interconexión de varios uno tras otro, por ejemplo, de dos o de tres reactores tubulares individuales.

Es ventajoso para el procedimiento de acuerdo con la invención que se procese la descarga de hidrogenación tras la etapa (iv) del procedimiento de acuerdo con la invención. La descarga de hidrogenación líquida que se obtiene tras el enfriamiento y descompresión contiene además del producto final, la terc-butilamina secundaria asimétrica de fórmula I, como productos secundarios pequeñas cantidades de terc-butilaminas terciarias de fórmula IV



5

además de terc-butilamina en exceso y dado el caso pequeñas cantidades de alcoholes de fórmula II. Por pequeñas cantidades se entiende a este respecto respectivamente menos de 5% en peso, preferiblemente menos de 3% en peso, con especial preferencia menos de 1% en peso de los compuestos citados respectivamente.

10 En la aminación se generan aproximadamente de 5 a 20% en peso de agua, referido a la cantidad de descarga de hidrogenación sin catalizador. Las terc-butilaminas secundarias asimétricas de fórmula I forman con agua azeótropos. Por tanto pueden separarse por destilación solo mezclas de la descarga de hidrogenación que contengan el agua de reacción y amina I.

15 En los documentos EP-B 1312599 y EP-B 1312600 se describe la separación de mezclas que contienen amina, que contienen una o varias aminas, agua, compuestos volátiles y compuestos poco volátiles. La separación se realiza mediante

(i) la separación por destilación de compuestos de bajo punto de ebullición de la mezcla que contiene amina,

(ii) dado el caso separación por destilación de compuestos de alto punto de ebullición de la mezcla que contiene amina,

20 (iii) extracción de la mezcla que contiene amina con solución de sosa cáustica con obtención de una primera fase que contiene sosa cáustica acuosa y una segunda fase que contiene amina orgánica acuosa,

(iv) destilación de la segunda fase orgánica acuosa con obtención de azeótropo amina/agua y de amina esencialmente anhidra, y retorno del azeótropo amina/agua a la etapa de extracción.

25 La amina esencialmente anhidra debe purificarse adicionalmente por destilación. En un ejemplo de realización se demuestran las etapas parciales del procesamiento en una descarga de hidrogenación, que se obtuvo mediante aminación reductora de 1,5-pentanodiol con amoníaco con formación de piperidina.

Preferiblemente se realiza para el procedimiento de acuerdo con la invención igualmente un procesamiento de la descarga de hidrogenación, que comprende tanto una destilación como también la ruptura de un azeótropo amina/agua con una solución de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo acuosa. Tanto la destilación como también la ruptura del azeótropo de amina/agua se pueden llevar a cabo de forma discontinua o continua.

30 Al contrario que el estado de la técnica se realiza para el procedimiento de acuerdo con la invención como primera etapa la ruptura del azeótropo de terc-butilamina secundaria asimétrica de fórmula I / agua mediante tratamiento de la descarga de hidrogenación con solución de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo acuosa. La concentración de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo en la solución acuosa puede llegar de 1 a 75% en peso, preferiblemente de 25 a 50% en peso. Soluciones de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo acuosas preferidas se seleccionan del grupo de
35 solución de sosa cáustica, potasa cáustica, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio. Se prefiere solución de sosa cáustica. Es especialmente preferida una solución de sosa cáustica al 50% en peso.

40 Tras extracción de la descarga de hidrogenación con la solución de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo acuosa se separa esta mediante separación de fases. El contenido en agua residual de la fase orgánica se puede determinar por ejemplo mediante valoración de Karl-Fischer. La cantidad necesaria para la separación de agua en solución de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo se puede determinar mediante algunos ensayos previos.

El dispositivo de extracción usado para la extracción con solución de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo puede estar configurado en una o varias etapas, por ejemplo, un extractor mezclador-sedimentador individual. Extracciones en varias etapas son, por ejemplo, columnas de extracción o cascadas de extracción. Como columnas de extracción

son adecuadas, por ejemplo, columnas de partículas a granel, de platos perforados, cascadas, pulsación, rotación y centrífugas. Una cascada de extracción son, por ejemplo, varios extractores mezcladores-sedimentadores conectados unos tras otros, que también se pueden ejecutar ahorrando espacio como extractores en torre o extractores en cajas. Si el extractor es de varias etapas entonces se prefiere una columna de extracción en contracorriente, por lo general con 1 a 25, preferiblemente 4 a 10 etapas de separación teóricas. Estas se operan en general a una presión a la que todos los componentes de la mezcla de extracción se presenta por debajo de su punto de ebullición, y además se ajusta una viscosidad de ambas fases a la que es posible una dispersión de ambas fases sin problemas. La temperatura alcanza por lo general de 5 a 200° C, preferiblemente de 20 a 70° C, con especial preferencia de 40 a 50° C. Tras la separación de fases se excluye la fase que contiene la solución de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo acuosa del procedimiento.

En caso de que la solución de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo acuosa separada contenga cantidades sustanciales de terc-butilamina secundaria asimétrica de fórmula I, alcohol de fórmula II y/o aldehído de fórmula III y/o terc-butilamina, entonces pueden devolverse estos compuestos mediante extracción con disolventes orgánicos. Se encuentran presentes cantidades sustanciales si la suma de los compuestos anteriores es más de 10% en peso, preferiblemente más de 5% en peso, con especial preferencia más de 2% en peso, referido a la descarga de hidrogenación anhidra y sin catalizador.

Como disolventes orgánicos se tienen en cuenta, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, que poseen un déficit de miscibilidad con solución de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo acuosa. Ejemplos de tales hidrocarburos son n-hexano, n-octano, ciclohexano, tolueno y etilbenceno o mezclas de estos compuestos.

La fase de solución de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo acuosa se separa de la fase de hidrocarburo mediante separación de fases. De la fase de hidrocarburo se separa por destilación el hidrocarburo. La terc-butilamina secundaria asimétrica de fórmula I obtenida nuevamente, el alcohol de fórmula II y/o el aldehído de fórmula III y/o terc-butilamina se pueden reunir con la cantidad principal de terc-butilamina secundaria asimétrica de fórmula I bruta que se obtuvo de la primera fase orgánica tras la separación de fases por extracción y purificarse por destilación.

Es posible adicionalmente romper el azeótropo de terc-butilamina secundaria asimétrica de fórmula I y agua mediante adición de hidrocarburos a la descarga de hidrogenación, destilación de heteroazeótropos de hidrocarburo/agua de la descarga de hidrogenación, separación de la fase de agua de la fase de hidrocarburo y retorno de la fase de hidrocarburo a la destilación.

Otra posibilidad consiste en separar en primer lugar el azeótropo de la terc-butilamina secundaria asimétrica de fórmula I y agua por destilación y luego llevar a cabo la deshidratación mediante tratamiento con sosa cáustica o destilación con hidrocarburos.

Finalmente se puede combinar la separación de agua mediante tratamiento con solución de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo con la separación de agua mediante destilación con hidrocarburos. A este respecto se separa la cantidad principal de agua en la descarga de hidrogenación mediante tratamiento con solución de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo, por ejemplo, mediante extracción de una etapa con solución de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo, se separan las fases, se reúne la fase de hidrocarburo separada con la descarga de hidrogenación sin catalizador y se separa el agua aún presente o una parte de la misma mediante destilación azeotrópica.

En un procedimiento especialmente preferido se separa el agua antes del procesamiento por destilación de la descarga de hidrogenación no completamente. Se prefiere que el contenido en agua de la descarga de hidrogenación se encuentre por debajo del 5% en peso, preferiblemente por debajo del 3% en peso, con especial preferencia por debajo del 0,9% en peso. Si se encuentra poca agua restante entonces se elimina en la destilación también poca terc-butilamina secundaria asimétrica de fórmula I como azeótropo con agua. Se pueden desechar dado el caso pequeñas cantidades de azeótropo, por ejemplo, aquellas que contienen menos de uno % en moles de terc-butilamina secundaria asimétrica de fórmula I, referido a la terc-butilamina usada. Sin embargo es también posible devolver el azeótropo a la extracción con solución de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo. Es ventajoso proceder con un tratamiento con solución de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo de una etapa de la descarga de hidrogenación. A este respecto no debe realizarse determinación fina alguna de la cantidad de solución de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo para separar también los últimos restos de agua.

La descarga de hidrogenación anhidra o que contiene sólo menos de 5, preferiblemente menos de 3, con especial preferencia menos de 1% en peso de agua puede purificarse adicionalmente mediante destilación fraccionada. La destilación puede llevarse a cabo en función de las cantidades que se van a destilar, en continuo o en discontinuo. A este respecto se van por cabeza en las primeras fracciones de mezcla, en caso de estar presentes, terc-butilamina que no ha reaccionado, alcohol de fórmula II que no ha reaccionado y alcoholes que se generan a partir de los aldehídos de fórmula III. Luego sigue la terc-butilamina secundaria asimétrica de fórmula I, que se destila igualmente

por cabeza. En colas quedan, en caso de estar presentes, aminas terciarias de fórmula IV y compuestos de alto punto de ebullición. Según análisis por CG se pueden devolver a la destilación menos de 97% de superficie, con especial preferencia menos de 98% de superficie, con especial preferencia menos de 99% de superficie de fracciones que contienen amina secundaria.

5 Para la destilación fraccionada se tienen en cuenta equipos habituales como se describen, a modo de ejemplo, en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª edición, volumen 7, John Wiley and Sons, Nueva York, 1979, páginas 870 a 881. Se prefieren a este respecto columnas con platos perforados, columnas con platos con campana, columnas empaquetadas o columnas con cuerpos llenadores.

10 Mediante destilación fraccionada se consiguen purezas de terc-butilaminas secundarias asimétricas de fórmula I de más de 98% de sup., de forma particular más de 99% de sup., con especial preferencia de más de 99,5% de sup., de forma particular más de 99,9 (análisis por CG).

Para el procesamiento en continuo según lo revelado por los documentos EP-B 1312599 y EP-B 1312600, figura 1 y 2, son necesarias de tres a cuatro columnas de destilación a medida y un dispositivo de extracción.

15 En el procesamiento en discontinuo de acuerdo con la invención se usaron por el contrario solo una columna de destilación y un dispositivo de extracción.

Ejemplos

Ejemplo 1

Aminación de etanol con terc-butilamina en fase gaseosa

20 El ensayo se llevó a cabo en un reactor de vidrio (1 m de longitud, 40 mm de diámetro) calentado con aceite a presión ambiente. El reactor se operó por escurrimiento. En la parte inferior del reactor se llenaron 300 ml de anillos V2A (de 5 mm de diámetro), además de 200 ml (180 g) de catalizador de cobre reducido con hidrógeno de 180 a 200° C y a continuación pasivado con oxígeno (comprimidos de 3 x 3 mm). El catalizador de cobre consistía antes de la reducción y de la pasivación en 55% en peso de óxido de cobre (CuO) y hasta 45% en peso de óxido de aluminio. La parte superior del reactor se cubrió con 500 ml de anillos V2A. Se calentó el reactor mediante un
25 circuito de aceite. Se bombearon hidrógeno y mezclas de terc-butilamina y alcohol de fórmula II de forma continua al reactor. Se enfrió la descarga de hidrogenación, se descomprimió y se analizó por cromatografía de gases (columna DB 1, programa de temperatura 60 - 280° C, 10° C por minuto). Los datos de selectividades y conversiones se refieren a porcentajes de superficie de CG.

30 En el ejemplo 1 se condujeron por hora 40 g de terc-butilamina (0,55 mol), 20 g de etanol (0,44 mol) y 40 litros normales de hidrógeno a 210° C por el catalizador de cobre. La relación molar de terc-butilamina a alcohol fue a este respecto de 1:0.8, la carga de catalizador 0,2 kg de terc-butilamina por litro de catalizador y hora.

En la tabla 1 se resumen las condiciones de reacción y los resultados de análisis por cromatografía de gases.

El ejemplo 1 de acuerdo con la invención muestra que la selectividad del producto final etil-terc-butilamina es del 97%, la del producto secundario dietil-terc-butilamina 1% y la de conversión de terc-butilamina 75%.

35 Ejemplo 2

a) Aminación de etanol con terc-butilamina en fase gaseosa

40 La aminación se llevó a cabo en un reactor tubular (3,5 m de longitud, 40 mm de diámetro interior) a 220° C y 2000 kPa (20 bar) de presión total. El reactor se operó por escurrimiento. Contenía 1000 ml (900 g) de una carga fresca del catalizador de cobre reducido con hidrógeno de 180° C a 200° C y a continuación pasivado con oxígeno usado en el ejemplo 1 (H3-82, comprimidos de 3x3 mm).

Por hora se condujeron 300 g de terc-butilamina (4,1 mol), 96 g de etanol (2,05 mol) y 300 litros normales de hidrógeno en forma de gas por escurrimiento por el catalizador de cobre. La cantidad de gas en circuito fue de 3,2 Nm³/h. La relación molar de terc-butilamina a etanol fue a este respecto de 1 a 0,5, la carga de catalizador de 0,3 kg de terc-butilamina por litro de catalizador y hora.

En la tabla 1, ejemplo 2, se resumen las condiciones de reacción y los resultados de los análisis por cromatografía de gases.

El ejemplo 2 de acuerdo con la invención muestra que la selectividad del producto objetivo etil-terc-butilamina es 99%, la del producto secundario dietil-terc-butilamina 1 % y la de conversión de terc-butilamina el 59%.

5 b) Deshidratación de la descarga de hidrogenación

La descarga de hidrogenación contenía 12% en peso de agua. Se agitó durante una hora a temperatura ambiente con sosa cáustica acuosa el 50% (relación en volumen de descarga de hidrogenación:sosa cáustica = 1:1). Luego se separaron las fases. El contenido en agua de la fase orgánica fue solo de 0,9% en peso.

c) Procesamiento por destilación de la descarga de hidrogenación

10 Se procesaron por destilación 2.811 g de descarga de hidrogenación de la hidrogenación a) cuyo contenido en agua se había reducido mediante deshidratación según b) hasta 0,9% en peso. Se usó un alambique de destilación de 6 l con columna empacada sobrepuesta (2 x 1 ,2 m de columna, diámetro de 43 mm, empaquetamiento: Montz A 3-1000). La cantidad de etapas de separación teóricas fue de 30, la relación de reflujo de 10 : 1. La destilación se realizó en discontinuo a una presión de 95,0 kPa (950 mbar). La temperatura de colas aumenta en el transcurso de la destilación de 77° C a 151° C. En la destilación se obtuvieron 2.612 g de destilado (92,9% en peso), 150 g de residuo de destilación (5,3% en peso) y 9 g de contenido de las trampas de enfriamiento (0,3% en peso), referido a la cantidad de descarga de hidrogenación usada en la destilación. La fracción 1 (288 g) contenía hasta 99,7% en superficie de terc-butilamina. Esta se puede devolver a la hidrogenación a). Las fracciones 2 a 7 (809 g) representan mezclas sobre todo de etil-terc-butilamina, además de etanol y agua. Estas fracciones pueden devolverse a la destilación c), dado el caso tras deshidratación consiguiente en b). Las fracciones 8 a 15 (1.515 g) constaban de 99,1 a 99,9% en superficie de etil-terc-butilamina. 82 % de estas fracciones presentaba una pureza de > 99,8% de superficie.

El residuo de destilación comprendía hasta el 42% de etil-terc-butilamina y hasta 35% de dietil-terc-butilamina.

25 El procesamiento por destilación del ejemplo 2 c) muestra las ventajas de que en la hidrogenación a) a partir de un exceso de terc-butilamina frente al alcohol resultan: la terc-butilamina en exceso puede separarse sin problemas como producto de cabezas de la descarga de hidrogenación restante y devolverse a la hidrogenación. Además el ejemplo 2 c) demuestra que terc-butilamina IV terciaria se puede separar de forma cuantitativa de la terc-butilamina I secundaria y que se pueden conseguir purezas de la amina I secundaria de 99,8% en superficie y más.

Ejemplo comparativo 1

30 El ejemplo 1 se repitió con el cambio de que la relación molar de terc-butilamina a etanol era de 1 a 2,5. La tabla 1 muestra que la selectividad del producto objetivo etil-terc-butilamina baja al 90% y la selectividad del producto objetivo dietil-terc-butilamina aumentaba al 7%. La conversión de terc-butilamina fue de 98%.

Ejemplo 3

35 El ejemplo 1 se repitió con el cambio de que en lugar del catalizador de Cu se usaba un catalizador de Cu/Ni (comprimidos de 3x3 mm; preparados a partir de pre-catalizador con 46% de CuO, 11% de NiO, 44% de Al₂O₃) para la hidrogenación. La tabla 1 muestra una selectividad para el producto objetivo etil-terc-butilamina de 95% con una selectividad para el producto secundario dietil-terc-butilamina de 3%. La conversión de terc-butilamina fue de 75%.

Ejemplo 4

40 El ejemplo 1 se repitió con el cambio de que se ajustó una carga de catalizador de solo 0,1 kg de terc-butilamina por litro de catalizador y hora. Para ello se condujeron por hora 20 g de terc-butilamina (0,275 mol), 10 g de etanol (0,22 mol) y 20 litros normales de hidrógeno por el catalizador de cobre. La tabla 1 muestra una selectividad para el producto objetivo etil-terc-butilamina de 96% con una selectividad para el producto secundario dietil-terc-butilamina de 3%. La conversión de terc-butilamina fue de 79%.

Ejemplo 5

El ejemplo 1 se repitió con el cambio de que se llevó a cabo la hidrogenación catalítica a 170° C en lugar de 210° C. La tabla 1 muestra una selectividad para el producto objetivo etil-terc-butilamina de 94% con una selectividad para el producto secundario dietilterc-butilamina de 0%. La conversión de terc-butilamina fue de 40%.

5 Ejemplo 6

El ejemplo 1 se repitió con el cambio de que la relación molar de terc-butil-amina a etanol era de 1 a 1. La tabla 1 muestra una selectividad para el producto objetivo etil-terc-butilamina de 95% con una selectividad para el producto secundario dietilterc-butilamina de 2%. La conversión de terc-butilamina fue de 82%.

Ejemplo 7

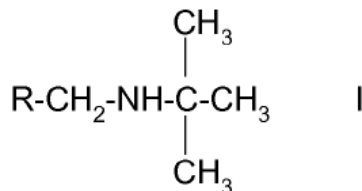
- 10 El ejemplo 1 se repitió con el cambio de que se aminó n-butanol en lugar de etanol con terc-butilamina. La tabla 1 muestra una selectividad para el producto objetivo n-butil-terc-butilamina de 97% con una selectividad para el producto secundario di-n-butil-terc-butilamina de 0%. La conversión de terc-butilamina fue de 82%.

Tabla 1:

Ejemplo	Alcohol usado II	Temperatura de hidrogenación [°C]	Relación molar de terc-butilamina alcohol II	Carga de catalizador [kg/l cat·h]	Conversión de terc-butilamina [%]	Selectividad de / sec-amina. [%]	Selectividad de terc-amina IV
1	Etanol	210	1:0,8	0,2	75	97	1
2	Etanol	210	1:0,5	0,3	59	99	1
Ejemplo comparativo 1	Etanol	210	1:2,5	0,2	98	90	7
3 ¹⁾	Etanol	210	1:0,8	0,2	75	95	3
4	Etanol	210	1:0,8	0,1	79	96	3
5	Etanol	170	1:0,8	0,2	40	94	0
6	Etanol	210	1:1	0,2	82	95	2
7	n-Butanol	210	1:0,8	0,2	82	97 ²⁾	0
¹⁾ Catalizador: Cu/Ni							
²⁾ terc-butil-butilamina							

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de terc-butilaminas secundarias asimétricas de fórmula I



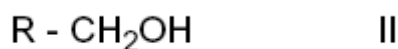
5 en la que R se selecciona del grupo de hidrógeno, restos alifáticos lineales o ramificados con uno a 15 átomos de carbono, restos cicloalifáticos con 5 a 10 átomos de carbono, restos aralquilo o restos fenilo, que pueden estar sustituidos en la posición o, m y/o p con restos alifáticos con uno a 4 átomos de carbono,

mediante aminación continua de alcoholes de fórmula II o aldehídos de fórmula III con terc-butilamina e hidrógeno en fase gaseosa en presencia de catalizadores de hidrogenación, que comprende las siguientes etapas:

(i) preparación de un reactor cargado con el catalizador de hidrogenación

10 (ii) calentamiento del reactor a temperaturas en el intervalo de 60 a 240° C y aplicación de una presión en el intervalo de 100 a 10000 kPa (1 a 100 bar),

(iii) adición continua de hidrógeno, terc-butilamina y un alcohol de fórmula II



o un aldehído de fórmula



15 en el reactor tras la etapa (ii), en donde la relación molar de alcohol de fórmula II o aldehído de fórmula III a terc-butilamina se encuentra en el intervalo de 0,5 a 1 a 1,4 a 1 y R tanto para el alcohol de fórmula II como también para el aldehído de fórmula III tiene el mismo significado que R en la fórmula I

(iv) enfriamiento y descompresión del reactor y retirada de la descarga de hidrogenación obtenida de la etapa (iii).

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la descarga de hidrogenación tras la etapa (iv) se somete a las siguientes etapas de procesamiento:

a) extracción de la descarga de hidrogenación de la etapa (iv) con una solución de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo acuosa

b) separación de la fase acuosa obtenida de la etapa a) de la fase orgánica y

25 c) destilación fraccionada de la fase orgánica obtenida de la etapa a).

3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que

30 α) a la fase acuosa obtenida de la etapa a) se adiciona una vez más hidrocarburos seleccionados del grupo de hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos que presentan una falta de miscibilidad con solución de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo acuosa cuando el contenido de la suma de los compuestos de fórmula I, del alcohol de fórmula II o del aldehído de fórmula III y terc-butilamina es más del 2% en peso de la descarga de hidrogenación de la etapa (iv),

β) a continuación se separa la fase de hidrocarburo de la fase acuosa,

γ) el hidrocarburo se separa de la fase de hidrocarburo por destilación,

δ) y el residuo de la destilación se purifica con la fase orgánica obtenida de la etapa b).

- 5 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el contenido en agua de la fase orgánica obtenida de la etapa b) es hasta el 5% en peso referido al peso total de la fase orgánica obtenida según la etapa b).
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que R en la fórmula I, II y III representa metilo.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 5, en el que la solución de hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo para la extracción según la etapa a) es una solución de sosa cáustica al 1 a 75% en peso.
- 10 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que como catalizador de hidrogenación se usan en la etapa i) metales y/o compuestos de oxígeno de metales seleccionados del grupo de níquel, cobalto, rutenio, rodio, paladio, platino y cobre o mezclas de estos metales.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el precursor de catalizador oxídico se compone de 1 a 70% en peso de óxido de cobre y el resto hasta el 100% de óxido de aluminio.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se usa un alcohol de fórmula II.
- 15 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la cantidad de hidrógeno añadida se encuentra en el intervalo de 150 a 250 litros normales de hidrógeno por litro de catalizador y hora.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que se opera en ausencia de un disolvente.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que para la hidrogenación catalítica se ajusta una carga de catalizador de 0,1 a 0,3 kg de terc-butilamina por l de catalizador de hidrogenación por hora.