

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 459 299**

51 Int. Cl.:

<b>B01J 21/04</b>	(2006.01)	<b>B01J 37/00</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/72</b>	(2006.01)	<b>B01J 37/18</b>	(2006.01)
<b>C07C 209/16</b>	(2006.01)	<b>B01J 37/02</b>	(2006.01)
<b>C07C 209/26</b>	(2006.01)		
<b>C07C 211/08</b>	(2006.01)		
<b>C07C 211/10</b>	(2006.01)		
<b>C07C 211/12</b>	(2006.01)		
<b>C07C 211/14</b>	(2006.01)		
<b>C07C 211/35</b>	(2006.01)		
<b>B01J 35/02</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.09.2009 E 09782817 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014 EP 2346602**

54 Título: **Procedimiento para la producción continua de una amina con el uso de un catalizador de aluminio-cobre**

30 Prioridad:

**19.09.2008 EP 08164749**

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

**08.05.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ERNST, MARTIN;  
STEIN, BERND;  
MAAS, STEFFEN;  
PASTRE, JÖRG;  
JOHANN, THORSTEN y  
MELDER, JOHANN-PETER**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 459 299 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 producción continua de una amina con el uso de un catalizador de aluminio-cobre

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción continua de una amina mediante reacción de un alcohol primario o secundario, de un aldehído y/o de una cetona con hidrógeno y un compuesto de nitrógeno, seleccionado del grupo amoniaco, aminas primarias y secundarias, a una temperatura en el intervalo de 60 a 300 °C en presencia de un catalizador que contiene óxido aluminio cobre.

Los productos del procedimiento se usan, entre otras cosas, como productos intermedios en la producción de aditivos de combustibles (documentos US 3.275.554 A; DE 21 25 039 A y DE 36 11 230 A), tensioactivos, fármacos y agentes fitoprotectores, endurecedores para resinas epoxídicas, catalizadores para poliuretanos, productos intermedios para la producción de compuestos de amonio cuaternario, ablandadores, inhibidores de la corrosión, resinas sintéticas, intercambiadores de iones, agentes auxiliares textiles, colorantes, aceleradores de la vulcanización y/o emulsionantes.

El documento EP 257 443 A (BASF AG) se refiere a un procedimiento para la producción de trialkilaminas (por ejemplo dimetiletilamina) mediante reacción de amoniaco con alcoholes en presencia de hidróxido alcalino en la fase líquida sobre un catalizador que contiene esencialmente sólo cobre.

El documento EP 227 904 A (BASF AG) enseña la producción de dimetiletilamina o N,N-dimetilciclohexilamina en la fase líquida mediante reacción de dimetilamina con ciclohexanol en presencia de hidróxido alcalino y de un catalizador, que como metal activo contiene esencialmente sólo cobre o es un catalizador de cobre puro.

El documento US 4.910.304 A (BASF AG) da a conocer la producción de N-metilpiperidina y N-metilmorfolina mediante reacción de pentanodiol o dietilenglicol (DEG) con metilamina y solución acuosa de KOH al 45 % sobre un catalizador macizo de Cu/Al a 245 °C y 25 MPa.

El documento EP 137 478 A (BASF AG) se refiere a procedimientos para la producción de N-metilpiperidina o N-metilmorfolina mediante aminación catalítica de pentanodiol con metilamina en la fase gaseosa entre 0,5 y 2,5 MPa sobre un catalizador que contiene cobre, que se obtuvo mediante atemperación de un carbonato que contiene aluminio y cobre básico.

El documento EP 235 651 A1 (BASF AG) enseña un procedimiento para la producción de N-metilpiperazina a partir de dietanolamina y metilamina sobre catalizadores que contienen metal. La reacción se lleva a cabo en la fase líquida (modo fluido) (página 3, último párrafo). De acuerdo con el ejemplo se usa un catalizador de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en forma de comprimido, altura = diámetro = 4 mm.

El documento EP 816 350 A (BASF AG) describe procedimientos para la producción de N-metilpiperidina y N-metilmorfolina mediante reacción de amina primaria con un diol sobre un catalizador de cobre, que se obtuvo mediante impregnación de esferas de SiO<sub>2</sub> con carbonato de cobre básico, en la fase líquida o la fase gaseosa.

El documento US 4.739.051 A (BASF AG) enseña la producción de morfolina y piperidina mediante reacción de DEG o pentanodiol con amoniaco en condiciones de hidrogenación en la fase gaseosa a presión normal y 200 °C sobre un catalizador macizo de Cu/Ni/Al con rendimientos del 97 % o del 95 %.

El documento EP 514 692 A2 (BASF AG) da a conocer procedimientos para la producción de aminas a partir de alcoholes en presencia cobre y níquel y catalizadores que contienen óxido de zirconio y/u óxido de aluminio.

El documento EP 1 020 455 A (BASF AG) se refiere a un procedimiento para la producción de 2,2'-dimorfolinodietil éter mediante reacción de dietilenglicol (DEG) con amoniaco a presión y a temperatura elevada en presencia de hidrógeno y un catalizador de la hidrogenación que contiene cobre.

El documento EP 1 106 600 A (BASF AG) enseña el uso de catalizadores de ZrO<sub>2</sub>-Cu-Co-Ni en reacciones de aminación. De acuerdo con el ejemplo se usan comprimidos de 5 x 3 mm como cuerpo moldeado de catalizador.

El documento US 4.806.690 A (Dow Chemical Comp.) se refiere a la aminación de alcoholes, aldehídos y cetonas en presencia de un catalizador de Co-Cu-Fe y Zn y/o Zr. En un ejemplo se usan partículas de catalizador de 8-16 de malla.

El documento DE 19 85 9776 A (BASF AG) se refiere a la producción de aminas mediante reacción de alcoholes o aldehídos o cetonas con aminas sobre un catalizador de cobre y TiO<sub>2</sub>, al que antes de la conformación del material de catalizador se añadió cobre metálico. De acuerdo con el ejemplo se usa el catalizador como cuerpos moldeados de comprimido con un diámetro de 3 mm.

El documento EP 440 829 A1 (US 4.910.304) (BASF AG) describe la aminación de dioles sobre catalizadores de cobre. La reacción se lleva a cabo en la fase líquida (modo fluido) (página 3, último párrafo). Catalizadores adecuados son los catalizadores que se dan a conocer en el documento DE 24 45 303 A (BASF AG), que pueden obtenerse mediante atemperación de un carbonato que contiene aluminio y cobre básico de composición general

$Cu_mAl_6(CO_3)_{0,5m}O_3(OH)_{m+12}$ , significando m cualquier valor, también no entero entre 2 y 6, por ejemplo el catalizador precipitado que contiene cobre, dado a conocer en el lugar citado, ejemplo 1, que se producen mediante tratamiento de una solución de nitrato de cobre y nitrato de aluminio con bicarbonato de sodio y lavado posterior, secado y atemperado del precipitado.

5 En los ejemplos del documento EP 440 829 A se usa el catalizador como cuerpo moldeado cilíndrico con 3 mm de longitud y 3 mm de diámetro.

El documento WO 07/036496 A1 (BASF AG) describe la reacción de dietilenglicol con amoniaco en presencia de catalizadores de Cu-Ni-Co. El cuerpo moldeado de catalizador presenta en la forma de comprimido una altura de < 3 mm.

10 El documento WO 07/036498 A1 (BASF AG) se refiere a la reacción de monoetanolamina con amoniaco en presencia de catalizadores de Cu-Ni-Co. El cuerpo moldeado de catalizador presenta en la forma de comprimido una altura de < 3 mm.

15 Los documentos WO 07/093514 A1 y WO 07/093552 A1 (ambos de BASF AG) enseñan la reacción de monoetilenglicol con amoniaco en presencia de catalizadores de Ru-Co. El cuerpo moldeado de catalizador presenta en la forma de comprimido una altura de < 3 mm.

20 El documento WO 05/110969 A1 (BASF AG) describe un procedimiento para la producción continua de una amina mediante reacción de un alcohol primario o secundario, de un aldehído y/o de una cetona con hidrógeno y un compuesto de nitrógeno, seleccionado del grupo amoniaco, aminas primarias y secundarias, a una temperatura en el intervalo de 60 a 300 °C en presencia de un catalizador que contiene cobre, en el que la masa catalíticamente activa del catalizador antes de su reducción con hidrógeno contiene del 20 al 85 % en peso de óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ), dióxido de zirconio ( $ZrO_2$ ), dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) y/o dióxido de silicio ( $SiO_2$ ) y la reacción en la fase gaseosa tiene lugar de manera isotérmica en un reactor tubular.

25 La presente invención se basaba en el objetivo de encontrar un procedimiento económico mejorado para la producción de una amina. En particular el procedimiento permitirá mejores rendimientos, rendimientos espacio-tiempo (RZA) y selectividades.

**[Los rendimientos espacio-tiempo se indican en, cantidad de producto / (volumen de catalizador • tiempo)' ( $kg/(l_{cat} \cdot h)$ ) y/o, cantidad de producto / (volumen de reactor • tiempo)' ( $kg/(l_{reactor} \cdot h)$ )].**

30 Por consiguiente se encontró un procedimiento para la producción continua de una amina mediante reacción de un alcohol primario o secundario con función OH alifática, de un aldehído y/o de una cetona con hidrógeno y un compuesto de nitrógeno, seleccionado del grupo amoniaco, aminas primarias y secundarias, a una temperatura en el intervalo de 60 a 300 °C en presencia de un catalizador que contiene óxido aluminio cobre, que se caracteriza porque la reacción tiene lugar en la fase gaseosa y la masa catalíticamente activa del catalizador antes de su reducción con hidrógeno contiene

35 del 20 al 75 % en peso de óxido de aluminio,  
del 20 al 75 % en peso de compuestos de cobre que contienen oxígeno, calculado como  $CuO$ ,  
del 0 al 2 % en peso de compuestos de sodio que contienen oxígeno, calculado como  $Na_2O$ , y menos del 1 %  
en peso de compuestos de níquel que contienen oxígeno, calculado como  $NiO$ ,  
y el cuerpo moldeado de catalizador presenta una forma de comprimido, con un diámetro en el intervalo de 1,1 a 3,5 mm y una altura en el intervalo de 1,1 a 3,5 mm.

40 De acuerdo con la invención se reconoció, entre otras cosas, la combinación ventajosa del catalizador específico con una dimensión específica de cuerpo moldeado de catalizador, con un modo de proceder preferentemente isotérmico (aminación del/de los educto(s) mencionados), en la aminación en fase gaseosa.

45 Con el procedimiento de acuerdo con la invención se consiguen mayores rendimientos espacio-tiempo por ejemplo con respecto a comprimidos de 5 x 5 mm y la selectividad de reacción se mejora, entre otras cosas porque aparecen menos productos aleatorios, es decir productos secundarios, que se generan porque se transfieren de manera intramolecular o intermolecular (por ejemplo desproporción de alquilamina, por ejemplo DMA con respecto a TMA, MMA, DMA; véase el ejemplo 1).

50 Sorprendentemente, además en el procedimiento de acuerdo con la invención se consigue por ejemplo con respecto a comprimidos de 5 x 5 mm una mayor actividad de catalizador, es decir una mayor carga de catalizador con al menos rendimientos iguales y, también la temperatura de reactor puede ajustarse comparativamente más baja de manera ventajosa con al menos rendimientos iguales.

En conjunto mediante la disminución de la geometría del catalizador en el procedimiento de acuerdo con la invención se consigue un claro aumento de la eficiencia en la producción de productos de aminación, a partir de aldehídos, cetonas y alcoholes en la fase gaseosa.

## ES 2 459 299 T3

- El cuerpo moldeado de catalizador presenta una forma de comprimido, con un diámetro en el intervalo de 1,1 a 3,5 mm y una altura en el intervalo de 1,1 a 3,5 mm.
- 5 El cuerpo moldeado de catalizador presenta de manera especialmente preferente una forma de comprimido, con un diámetro en el intervalo de 1,2 a 3,2 mm, en particular de 1,3 a 2,8 mm, más especialmente de 1,4 a 2,5 mm, y una altura en el intervalo de 1,2 a 3,2 mm, en particular de 1,3 a 2,8 mm, más especialmente de 1,4 a 2,5 mm.
- De manera muy especialmente preferente, en el cuerpo de catalizador en forma de comprimido, la relación de diámetro : altura se encuentra en el intervalo de 0,7 a 2,0, en particular en el intervalo de 0,8 a 1,5, más especialmente en el intervalo de 0,9 a 1,2.
- 10 En el procedimiento de acuerdo con la invención se usan los catalizadores preferentemente en forma de catalizadores que sólo se componen de masa catalíticamente activa y opcionalmente un adyuvante de conformación (tal como por ejemplo grafito o ácido esteárico), en caso de que el catalizador se utilice como cuerpo moldeado, es decir, que no contengan ninguna sustancia secundaria adicional catalíticamente activa. En este contexto, el material de soporte oxidico, óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), se valora como perteneciente a la masa catalíticamente activa.
- 15 Los catalizadores se usan de tal manera que la masa catalíticamente activa se dispone en el reactor después de la molienda, el mezclado con adyuvantes de moldeo, la conformación y el atemperado como cuerpo moldeado de catalizador, en concreto como comprimidos.
- Los datos de concentración (en % en peso) de los componentes del catalizador se refieren en cada caso, siempre que no se indique otra cosa, a la masa catalíticamente activa del catalizador acabado después de su último tratamiento térmico y antes de su reducción con hidrógeno.
- 20 La masa catalíticamente activa del catalizador, después de su último tratamiento térmico y antes de su reducción con hidrógeno, se define como la suma de las masas de los constituyentes catalíticamente activos y del material de soporte de catalizador mencionado anteriormente y contiene esencialmente los siguientes constituyentes:
- óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y compuestos de cobre que contienen oxígeno y preferentemente compuestos de sodio que contienen oxígeno.
- 25 La suma de los constituyentes mencionados anteriormente de la masa catalíticamente activa, calculado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  y  $\text{Na}_2\text{O}$ , asciende habitualmente a del 70 al 100 % en peso, preferentemente del 80 al 100 % en peso, de manera especialmente preferente del 90 al 100 % en peso, más preferentemente del 98 al 100 % en peso, más preferentemente  $\geq 99$  % en peso, de manera muy especialmente preferente el 100 % en peso.
- 30 La masa catalíticamente activa de los catalizadores usándose en el procedimiento de acuerdo con la invención puede contener además uno o varios elementos (estado de oxidación 0) o sus compuestos inorgánicos u orgánicos, seleccionados de los grupos I A a VI A y I B a VII B y VIII del sistema periódico.
- Ejemplos de tales elementos o sus compuestos son:
- 35 metales de transición, tales como Ni o NiO, Co o CoO, Re u óxidos de renio, Mn o  $\text{MnO}_2$ , Mo u óxidos de molibdeno, W u óxidos de wolframio, Ta u óxidos de tantalio, Nb u óxidos de niobio u oxalato de niobio, V u óxidos de vanadio o pirofosfato de vanadilo; lantánidos, tales como Ce o  $\text{CeO}_2$  o Pr o  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ; óxidos de metal alcalino, tales como  $\text{K}_2\text{O}$ ; carbonatos de metal alcalino, tales como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; óxidos de metal alcalinotérreo, tales como CaO, SrO; carbonatos de metal alcalinotérreo, tales como  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{BaCO}_3$ ; óxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ).
- 40 La masa catalíticamente activa de los catalizadores usados en el procedimiento de acuerdo con la invención contiene después de su último tratamiento térmico y antes de su reducción con hidrógeno
- 45 del 20 al 75 % en peso, preferentemente del 25 al 65 % en peso, de manera especialmente preferente del 30 al 55 % en peso, de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y del 20 al 75 % en peso, preferentemente del 30 al 70 % en peso, de manera especialmente preferente del 40 al 65 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 45 al 60 % en peso, de compuestos de cobre que contienen oxígeno, calculado como  $\text{CuO}$ , del 0 al 2 % en peso, preferentemente del 0,05 al 1 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 al 0,5 % en peso, de compuestos de sodio que contienen oxígeno, calculado como  $\text{Na}_2\text{O}$ , menos del 1 % en peso, por ejemplo del 0,1 a menos del 1 % en peso, del 0 al 0,8 % en peso, de compuestos de níquel que contienen oxígeno, calculado como NiO.
- 50 La masa catalíticamente activa del catalizador contiene antes de su reducción con hidrógeno de manera especialmente preferente menos del 1 % en peso, por ejemplo del 0 al 0,5 % en peso, de compuestos de cobalto que contienen oxígeno, calculado como CoO.
- De manera muy especialmente preferente la masa catalíticamente activa del catalizador usado en el procedimiento de acuerdo con la invención no contiene nada de níquel, nada de cobalto y/o nada de rutenio, en cada caso ni en

forma metálica (estado de oxidación 0) ni en forma iónica, en particular, oxidada.

En el caso de los compuestos del cobre que contienen oxígeno se trata en particular de óxido de cobre (I) y óxido de cobre (II), preferentemente se trata de óxido de cobre (II).

5 De manera muy especialmente preferente la masa catalíticamente activa del catalizador usado en el procedimiento de acuerdo con la invención no contiene nada de dióxido de zirconio ( $ZrO_2$ ), dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) y/o dióxido de silicio ( $SiO_2$ ).

En una forma de realización especialmente preferida, la masa catalíticamente activa de los catalizadores usados en el procedimiento de acuerdo con la invención no contiene ningún componente catalíticamente activo adicional, ni en forma elemental ni en forma iónica.

10 En la forma de realización especialmente preferida, la masa catalíticamente activa no está dopada con otros metales o compuestos metálicos.

Preferentemente se excluyen sin embargo elementos traza secundarios habituales derivados de la obtención de metal de Cu, opcionalmente Ni.

15 Para la producción de los catalizadores usados en el procedimiento de acuerdo con la invención son posibles distintos procedimientos. Pueden obtenerse por ejemplo mediante peptidización de mezclas en polvo de los hidróxidos, carbonatos, óxidos y/u otras sales de los componentes aluminio, cobre, opcionalmente sodio con agua y posterior extrusión y atemperación de la masa así obtenida.

20 Los catalizadores usados en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden producirse también mediante impregnación de óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ), que se encuentra por ejemplo en forma de polvo o de cuerpos moldeados de comprimido.

El óxido de aluminio puede usarse a este respecto en distintas modificaciones, se prefieren  $\alpha$ - (alfa),  $\gamma$ - (gamma) o  $\theta$ - $Al_2O_3$  (theta- $Al_2O_3$ ). De manera especialmente preferente se usa  $\gamma$ - $Al_2O_3$ .

La producción de cuerpos moldeados del óxido de aluminio puede tener lugar de acuerdo con los procedimientos habituales.

25 La impregnación del óxido de aluminio tiene lugar así mismo de acuerdo con los procedimientos habituales, tal como se describe por ejemplo en los documentos EP 599 180 A, EP 673 918 A o A. B. Stiles, Catalyst Manufacture - Laboratory and Commercial Preparations, Marcel Dekker, Nueva York (1983), mediante la aplicación de una solución salina de metal correspondiente en cada caso en una o varias etapas de impregnación, usándose como sales de metal por ejemplo nitratos, acetatos o cloruros correspondientes. La masa se seca a continuación de la  
30 impregnación y opcionalmente se calcina.

La impregnación puede tener lugar de acuerdo con el denominado método de humectación incipiente ("*incipient wetness*"), en el que el óxido inorgánico (es decir óxido de aluminio) se humedece de manera correspondiente a su capacidad de absorción de agua como máximo hasta la saturación con la solución de impregnación. En cambio, la impregnación puede tener lugar también en solución sobrenadante.

35 En el caso del procedimiento de impregnación de varias etapas es conveniente secar y opcionalmente calcinar entre las etapas de impregnación individuales. La impregnación de varias etapas ha de aplicarse de manera ventajosa especialmente cuando el óxido inorgánico se va a exponer a una mayor cantidad de metal.

40 Para la aplicación de varios componentes de metal en el óxido inorgánico, la impregnación puede tener lugar al mismo tiempo con opcionalmente todas las sales de metal o en cualquier orden de las sales de metal opcionalmente individuales una tras otra.

Preferentemente para la producción de los catalizadores usados en el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean métodos de precipitación. De este modo pueden obtenerse por ejemplo mediante una precipitación conjunta de los componentes a partir de una solución acuosa por medio de bases minerales en presencia una  
45 suspensión de un compuesto de aluminio que contiene oxígeno, difícilmente soluble y posterior lavado, secado y calcinación del precipitado obtenido. Como compuesto de aluminio que contiene oxígeno, difícilmente soluble puede usarse por ejemplo óxido de aluminio. La suspensión del compuesto de aluminio difícilmente soluble puede producirse suspendiendo polvos de grano fino de este compuesto en agua con agitación enérgica. De manera ventajosa, estas suspensiones se obtienen mediante precipitación del compuesto de aluminio difícilmente soluble en disoluciones acuosas de sal de aluminio por medio de bases minerales.

50 Preferentemente los catalizadores usados en el procedimiento de acuerdo con la invención se producen a través de una precipitación conjunta (precipitación mixta) de todos sus componentes. Para ello se mezcla convenientemente una solución salina acuosa, que contiene los componentes de catalizador al calor y con agitación con una base mineral acuosa, en particular una base de metal alcalino, por ejemplo carbonato de sodio, hidróxido de sodio, carbonato de potasio o hidróxido de potasio, hasta que la precipitación es completa. El tipo de sales usadas no es  
55 crítico en general. Dado que en el caso de este modo de proceder es importante principalmente la solubilidad en

- 5 agua de las sales, es un criterio su buena solubilidad en agua, necesaria para la producción de estas soluciones salinas relativamente muy concentradas. Se considera evidente que en la elección de las sales de los componentes individuales, naturalmente sólo se seleccionan sales con aquellos aniones que no llevan a perturbaciones, es decir, provocándose precipitaciones indeseadas o dificultándose o impidiéndose la precipitación por la formación de complejos.
- Los precipitados obtenidos en estas reacciones de precipitación son en general químicamente irregulares y se componen, entre otras cosas, de mezclas de los óxidos, oxihidratos, hidróxidos, carbonatos y sales básicas e insolubles del metal usado/de los metales usados. Para la filtrabilidad de los precipitados puede resultar favorable cuando se envejecen, es decir, cuando se deja algún tiempo después de la precipitación, opcionalmente en calor o con paso de aire.
- 10 Los precipitados obtenidos de acuerdo con este procedimiento de precipitación se procesan adicionalmente de forma habitual para dar los catalizadores usados de acuerdo con la invención. Después del lavado se secan preferentemente a de 80 a 200 °C, preferentemente a de 100 a 150 °C, y después se calcinan. La calcinación se realiza preferentemente a temperaturas entre 300 y 800 °C, preferentemente de 400 a 600 °C, en particular de 450 a 550 °C.
- 15 Después de la calcinación se acondiciona el catalizador convenientemente, es decir, que se ajusta el mismo mediante molienda hasta un tamaño de grano determinado y/o que se mezcla el mismo después de su molienda con adyuvantes de moldeo tales como grafito o ácido esteárico, por medio de una prensa para dar piezas en bruto, en concreto Comprimidos, se prensa y se atempera. Las temperaturas de atemperación corresponden a este respecto preferentemente a las temperaturas durante la calcinación.
- 20 Los catalizadores producidos de esta manera contienen los metales catalíticamente activos en forma de una mezcla de sus compuestos que contienen oxígeno, es decir en particular como óxidos y óxidos mixtos.
- Los catalizadores producidos de esta manera se almacenan, y opcionalmente se comercializan, como tal. Antes de su uso como catalizadores habitualmente se reducen previamente. Sin embargo pueden usarse también sin reducción previa, reduciéndose entonces en las condiciones de la aminación de hidrogenación mediante el hidrógeno existente en reactor.
- 25 Para la reducción previa se exponen los catalizadores en primer lugar a preferentemente de 150 a 200 °C a lo largo de un periodo de tiempo de por ejemplo 12 a 20 horas, a una atmósfera de nitrógeno-hidrógeno y a continuación se tratan aún hasta aproximadamente 24 horas a preferentemente de 200 a 400 °C en una atmósfera de hidrógeno. En el caso de esta reducción previa se reduce una parte del/de los compuesto(s) de metal que contiene(n) oxígeno presente(s) en los catalizadores para dar el/los metal(es) correspondiente(s), de modo que estos se encuentran junto con los compuestos de oxígeno de distinto tipo, en la forma activa del catalizador.
- 30 La reacción de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención tiene lugar preferentemente en un reactor tubular.
- 35 La reacción en el reactor tubular de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención tiene lugar de manera muy especialmente preferente en un modo de gas en circulación.
- El gas en circulación, que se compone preferentemente en su mayor parte de hidrógeno, sirve por un lado para la evaporación de los eductos y, por otro lado, como componente de reacción para la reacción de aminación.
- 40 En el modo de gas en circulación se evaporan los materiales de partida (alcohol, aldehído y/o cetona, hidrógeno y el compuesto de nitrógeno) preferentemente en una corriente de gas en circulación y se alimentan en forma gaseosa al reactor.
- Los eductos (alcohol, aldehído y/o cetona, el compuesto de nitrógeno) pueden evaporarse también como disoluciones acuosas y conducirse con la corriente de gas en circulación al lecho de catalizador.
- 45 Ejemplos de reactores adecuados con corriente de gas en circulación se encuentran en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Ed., volumen. B 4, páginas 199-238, "Fixed-Bed Reactors". De manera muy especialmente preferente la reacción tiene lugar en un reactor de haz de tubos o en una instalación de un solo tramo.
- En el caso de una instalación de un solo tramo, el reactor tubular, en el que tiene lugar la reacción preferentemente isotérmica, se compone de una conexión en serie de varios (por ejemplo dos o tres) reactores tubulares individuales.
- 50 **La cantidad de gas en circulación se encuentra preferentemente en el intervalo de 40 a 1500 m<sup>3</sup> (a la presión de funcionamiento) / [m<sup>3</sup> de catalizador (volumen aparente) • h], en particular en el intervalo de 100 a 700 m<sup>3</sup> (a la presión de funcionamiento) / [m<sup>3</sup> de catalizador (volumen aparente) • h]**
- El gas en circulación contiene preferentemente al menos un 10, especialmente del 50 al 100, muy especialmente del 80 al 100, % en volumen de H<sub>2</sub>.

La reacción preferentemente isotérmica de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención tiene lugar preferentemente con una desviación de temperatura de como máximo +/- 8 °C, especialmente como máximo +/- 5 °C, en particular como máximo +/- 4 °C, muy especialmente como máximo +/- 3 °C, por ejemplo como máximo de +/- 0 a +/- 2 °C o como máximo de +/- 0 a +/- 1 °C.

5 Estas desviaciones de temperatura se refieren a las temperaturas respectivas en el lecho de catalizador respectivo, concretamente a la entrada de los ductos en el lecho de catalizador y a la salida de la mezcla de reacción desde el lecho de catalizador. A este respecto pueden estar conectados o interconectados varios lechos de catalizador en paralelo o en serie.

10 Si están conectados en serie varios lechos de catalizador, las desviaciones de temperatura mencionadas en el modo de proceder isotérmico preferido de acuerdo con la invención se refieren a la temperatura respectiva en el lecho de catalizador, concretamente a la entrada de los ductos en el primer lecho de catalizador y a la salida de la mezcla de reacción del último lecho de catalizador.

15 En una forma de realización preferida la atemperación del tubo de reactor tiene lugar desde el exterior con una corriente de portador térmico, pudiendo tratarse en el caso del portador térmico por ejemplo de un aceite, una masa fundida de sal u otro líquido que transmite calor.

20 La reacción de acuerdo con la invención tiene, con respecto a una síntesis en la fase líquida y preferentemente con respecto a una síntesis no isotérmica en la fase gaseosa, entre otras, la ventaja de mejores rendimientos y una mayor seguridad con respecto a reacciones incontroladas, en particular a altas temperaturas de reacción (por ejemplo de 200 a 300 °C). Mediante el modo en fase gaseosa, preferentemente isotérmico se reduce fuertemente el potencial de una reacción incontrolada durante la síntesis. La masa presente en el reactor, que proporcionaría una reacción incontrolada, es sólo una fracción de un procedimiento en fase líquida.

25 El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo de manera continua, estando dispuesto el catalizador preferentemente como lecho fijo en el reactor. A este respecto es posible una entrada del lecho fijo de catalizador tanto desde arriba como desde abajo. La corriente de gas se ajusta a este respecto mediante temperatura, presión y cantidad, de modo que también permanecen en la fase gaseosa productos de reacción de difícil ebullición (de alto punto de ebullición).

El componente de amina (compuesto de nitrógeno) se usa preferentemente en la cantidad molar de 0,90 a 100 veces, en particular en la cantidad molar de 1,0 a 10 veces, en cada caso con respecto al/a los alcohol, aldehído y/o cetona usado(s).

30 El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferentemente con una presión absoluta en el intervalo de 0,1 a 30 MPa, preferentemente de 0,1 a 5 MPa, de manera especialmente preferente de 0,1 a 3 MPa.

El procedimiento de acuerdo con la invención, en el caso de una aminación de alcohol se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 80 a 300 °C, preferentemente de 150 a 250 °C, de manera especialmente preferente de 170 a 230 °C.

35 El procedimiento de acuerdo con la invención, en el caso de una aminación de aldehído y/o cetona se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de 60 a 200 °C, preferentemente de 80 a 170 °C, de manera especialmente preferente de 100 a 150 °C.

Preferentemente se conduce una cantidad de gas de escape de 5 a 800 metros cúbicos normales/h, en particular de 20 a 300 metros cúbicos normales/h.

40 [Metros cúbicos normales (Nm<sup>3</sup>) = volumen convertido a condiciones normales].

Preferentemente en el procedimiento de acuerdo con la invención el alcohol, aldehído y/o la cetona se usa como solución acuosa.

Preferentemente en el procedimiento de acuerdo con la invención el amoniaco, la amina primaria o secundaria se usa como solución acuosa.

45 La carga de catalizador se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,1 a 2,0, preferentemente de 0,1 a 1,0, de manera especialmente preferente de 0,2 a 0,6, kg de alcohol, aldehído y/o cetona por litro de catalizador (volumen aparente) y hora.

50 Es posible el empleo de temperaturas más altas, presiones totales más altas y cargas de catalizador más altas. La presión en el reactor, que resulta de la suma de las presiones parciales del agente de aminación, del componente de alcohol, aldehído y/o cetona y de los productos de reacción formados a las temperaturas indicadas, se aumenta convenientemente mediante la introducción a presión de hidrógeno hasta la presión de reacción deseada.

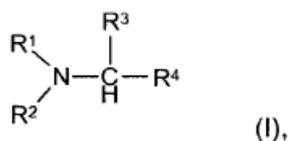
El agua de reacción formada en el transcurso de la reacción no repercute de manera perjudicial en general en el grado de reacción, la velocidad de reacción, la selectividad y la vida útil del catalizador y, por lo tanto, se elimina del

mismo, por ejemplo de manera destilativa, convenientemente en primer lugar durante el tratamiento del producto de reacción.

A partir de la descarga de la reacción, después de que se haya descomprimido la misma convenientemente, se elimina el hidrógeno en exceso y el agente de aminación opcionalmente presente y se purifica el producto bruto de reacción obtenido, por ejemplo mediante una rectificación fraccionada. Procedimientos de tratamiento adecuados se describen por ejemplo en los documentos EP 1 312 600 A y EP 1 312 599 A (ambos de BASF AG). Los eductos sin reaccionar y opcionalmente productos secundarios adecuados que se producen pueden realimentarse de nuevo a la síntesis. Los eductos sin reaccionar pueden hacerse circular de modo discontinuo o continuo después de la condensación de los productos en el separador, en la corriente de gas en circulación de nuevo a través del lecho de catalizador.

Como agente de aminación en el procedimiento de acuerdo con la invención, además de amoniaco, aminas primarias y secundarias adecuadas son aminas, que debido a sus puntos de ebullición pueden mantenerse en la fase gaseosa, desde el punto de vista de la técnica de procedimiento, en el marco de los parámetros de proceso. Esto mismo es válido para las aminas producto del procedimiento y los eductos de procedimiento (alcohol, aldehído, cetona).

Con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden producirse por ejemplo aminas de fórmula I



en la que

$R^1, R^2$  significan hidrógeno (H), alquilo, tal como alquilo  $C_{1-20}$ , cicloalquilo, tal como cicloalquilo  $C_{3-12}$ , alcoxialquilo, tal como alcoxialquilo  $C_{2-30}$ , dialquilaminoalquilo, tal como dialquilaminoalquilo  $C_{3-30}$ , arilo, aralquilo, tal como aralquilo  $C_{7-20}$ , y alquilarilo, tal como alquilarilo  $C_{7-20}$ , o juntos  $-(CH_2)_k-X-(CH_2)_k-$ ,

$R^3, R^4$  significan hidrógeno (H), alquilo, tal como alquilo  $C_{1-20}$ , cicloalquilo, tal como cicloalquilo  $C_{3-12}$ , hidroxialquilo, tal como hidroxialquilo  $C_{1-20}$ , aminoalquilo, tal como aminoalquilo  $C_{1-20}$ , hidroxialquilaminoalquilo, tal como hidroxialquilaminoalquilo  $C_{2-20}$ , alcoxialquilo, tal como alcoxialquilo  $C_{2-30}$ , dialquilaminoalquilo, tal como dialquilaminoalquilo  $C_{3-30}$ , alquilaminoalquilo, tal como alquilaminoalquilo  $C_{2-30}$ ,  $R^5-(OCR^6R^7CR^8R^9)_n-(OCR^6R^7)$ , arilo, heteroarilo, aralquilo, tal como aralquilo  $C_{7-20}$ , heteroarilalquilo, tal como heteroarilalquilo  $C_{4-20}$ , alquilarilo, tal como alquilarilo  $C_{7-20}$ , alquilheteroarilo, tal como alquilheteroarilo  $C_{4-20}$ , e  $Y-(CH_2)_m-NR^5-(CH_2)_q$  o juntos  $-(CH_2)_l-X-(CH_2)_m-$  o

$R^2$  y  $R^4$  significan juntos  $-(CH_2)_l-X-(CH_2)_m-$ ,

$R^5, R^{10}$  significan hidrógeno (H), alquilo, tal como alquilo  $C_{1-4}$ , alquilfenilo, tal como alquilfenilo  $C_{7-40}$ ,

$R^6, R^7, R^8, R^9$  significan hidrógeno (H), metilo o etilo,

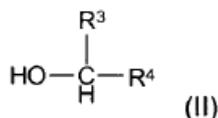
X significa  $CH_2, CHR^5, O, S$  o  $NR^5$ ,

Y significa  $N(R^{10})_2$ , hidroxilo, alquilaminoalquilo  $C_{2-20}$  o dialquilaminoalquilo  $C_{3-20}$ ,

n significa un número entero de 1 a 30 y

j, k, l, m, q significan un número entero de 1 a 4.

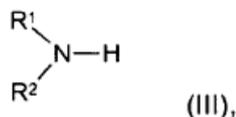
El procedimiento de acuerdo con la invención se emplea por lo tanto preferentemente para la producción de una amina I, haciéndose reaccionar un alcohol primario o secundario de fórmula II



y/o aldehído y/o cetona de fórmula VI o VII



con un compuesto de nitrógeno de fórmula III



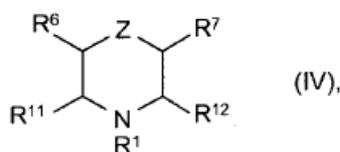
en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> tienen los significados mencionados anteriormente.

- 5 En el caso del alcohol de educto puede tratarse también de un aminoalcohol, por ejemplo de un aminoalcohol de acuerdo con la fórmula II.

Tal como se deduce de las definiciones para los restos R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup>, la reacción puede tener lugar también de manera intramolecular en un aminoalcohol, aminocetona o aminoaldehído correspondiente.

- 10 Para la producción de la amina I se sustituye por consiguiente de manera meramente formal un átomo de hidrógeno del compuesto de nitrógeno III por el resto R<sup>4</sup>(R<sup>3</sup>)CH- con liberación de un equivalente molar de agua.

El procedimiento de acuerdo con la invención se emplea también preferentemente en la producción de una amina cíclica de fórmula IV

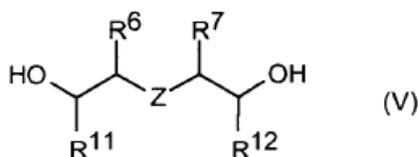


en la que

- 15 R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> significan hidrógeno (H), alquilo, tal como alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquilo, tal como cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>, arilo, heteroarilo, aralquilo, tal como aralquilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, y alquilarilo, tal como alquilarilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>,

Z significa CH<sub>2</sub>, CHR<sup>5</sup>, oxígeno (O), NR<sup>5</sup> o NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH y

R<sup>1</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> tienen los significados mencionados anteriormente, mediante reacción de un alcohol de fórmula V



20

con amoniaco o una amina primaria de fórmula VIII



Los sustituyentes R<sup>1</sup> a R<sup>12</sup>, las variables X, Y, Z y los índices j, k, l, m, n y q en los compuestos I, II, III, IV, V, VI, VII y VIII tienen independientemente entre sí los siguientes significados:

- 25 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>:

- hidrógeno (H),

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>:

- 30 - alquilo, tal como alquilo C<sub>1-20</sub>, preferentemente alquilo C<sub>1-14</sub>, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, ciclopentilmetilo, n-heptilo, iso-heptilo, ciclohexilmetilo, n-octilo, iso-octilo, 2-etilhexilo, n-decilo, 2-n-propil-n-heptilo, n-tridecilo, 2-n-butil-n-nonilo y 3-n-butil-n-nonilo,

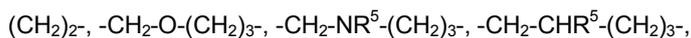
- hidroxialquilo, tal como hidroxialquilo C<sub>1-20</sub>, preferentemente hidroxialquilo C<sub>1-8</sub>, de manera especialmente preferente hidroxialquilo C<sub>1-4</sub>, tal como hidroximetilo, 1-hidroxietilo, 2-hidroxietilo, 1-hidroxin-propilo, 2-hidroxin-propilo, 3-hidroxin-propilo y 1-(hidroximetil)etilo,
- 5 - aminoalquilo, tal como aminoalquilo C<sub>1-20</sub>, preferentemente aminoalquilo C<sub>1-8</sub>, tal como aminometilo, 2-aminoetilo, 2-amino-1,1-dimetiletilo, 2-amino-n-propilo, 3-amino-n-propilo, 4-amino-n-butilo, 5-amino-n-pentilo, N-(2-aminoetil)-2-aminoetilo y N-(2-aminoetil)aminometilo,
- hidroxialquilaminoalquilo, tal como hidroxialquilaminoalquilo C<sub>2-20</sub>, preferentemente hidroxialquilaminoalquilo C<sub>3-8</sub>, tal como (2-hidroxietilamino)metilo, 2-(2-hidroxietilamino)etilo y 3-(2-hidroxietilamino)propilo,
- 10 - R<sup>5</sup>-(OCR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>CR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>)<sub>n</sub>-(OCR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>), preferentemente R<sup>5</sup>-(OCHR<sup>7</sup>CHR<sup>9</sup>)<sub>n</sub>-(OCR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>), de manera especialmente preferente R<sup>5</sup>-(OCH<sub>2</sub>CHR<sup>9</sup>)<sub>n</sub>-(OCR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>),
- alquilaminoalquilo, tal como alquilaminoalquilo C<sub>2-30</sub>, preferentemente alquilaminoalquilo C<sub>2-20</sub>, de manera especialmente preferente alquilaminoalquilo C<sub>2-8</sub>, tal como metilaminometilo, 2-metilaminoetilo, etilaminometilo, 2-etilaminoetilo y 2-(iso-propilamino)etilo, (R<sup>5</sup>)HN-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>,
- Y-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-NR<sup>5</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>,
- 15 - heteroarilalquilo, tal como heteroarilalquilo C<sub>4-20</sub>, tal como pirid-2-il-metilo, furan-2-il-metilo, pirrol-3-il-metilo e imidazol-2-il-metilo,
- alquilheteroarilo, tal como alquilheteroarilo C<sub>4-20</sub>, tal como 2-metil-3-piridinilo, 4,5-dimetil-imidazol-2-ilo, 3-metil-2-furanilo y 5-metil-2-pirazinilo,
- 20 - heteroarilo, tal como 2-piridinilo, 3-piridinilo, 4-piridinilo, pirazinilo, pirrol-3-ilo, imidazol-2-ilo, 2-furanilo y 3-furanilo,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>:

- cicloalquilo, tal como cicloalquilo C<sub>3-12</sub>, preferentemente cicloalquilo C<sub>3-8</sub>, tal como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo, de manera especialmente preferente ciclopentilo y ciclohexilo,
- 25 - alcoxialquilo, tal como alcoxialquilo C<sub>2-30</sub>, preferentemente alcoxialquilo C<sub>2-20</sub>, de manera especialmente preferente alcoxialquilo C<sub>2-8</sub>, tal como metoximetilo, etoximetilo, n-propoximetilo, iso-propoximetilo, n-butoximetilo, iso-butoximetilo, sec-butoximetilo, terc-butoximetilo, 1-metoxi-etilo y 2-metoxietilo, de manera especialmente preferente alcoxialquilo C<sub>2-4</sub>,
- dialquilaminoalquilo, tal como dialquilaminoalquilo C<sub>3-30</sub>, preferentemente dialquilaminoalquilo C<sub>3-20</sub>, de manera especialmente preferente dialquilaminoalquilo C<sub>3-10</sub>, tal como N,N-dimetilaminometilo, (N,N-dibutilamino)metilo, 2-(N,N-dimetilamino)etilo, 2-(N,N-dietilamino)etilo, 2-(N,N-dibutilamino)etilo, 2-(N,N-di-n-propilamino)etilo y 2-(N,N-di-isopropilamino)etilo, 3-(N,N-dimetilamino)propilo, (R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>,
- 30 - arilo, tal como fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antrilo, 2-antrilo y 9-antrilo, preferentemente fenilo, 1-naftilo y 2-naftilo, de manera especialmente preferente fenilo,
- alquilarilo, tal como alquilarilo C<sub>7-20</sub>, preferentemente alquilfenilo C<sub>7-12</sub>, tal como 2-metilfenilo, 3-metilfenilo, 4-metilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, 3,5-dimetilfenilo, 2,3,4-trimetilfenilo, 2,3,5-trimetilfenilo, 2,3,6-trimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2-etilfenilo, 3-etilfenilo, 4-etilfenilo, 2-n-propilfenilo, 3-n-propilfenilo y 4-n-propilfenilo,
- 35 - aralquilo, tal como aralquilo C<sub>7-20</sub>, preferentemente fenilalquilo C<sub>7-12</sub>, tal como bencilo, p-metoxibencilo, 3,4-dimetoxibencilo, 1-fenetilo, 2-fenetilo, 1-fenilpropilo, 2-fenilpropilo, 3-fenil-propilo, 1-fenil-butilo, 2-fenil-butilo, 3-fenil-butilo y 4-fenil-butilo, de manera especialmente preferente bencilo, 1-fenetilo y 2-fenetilo,
- 40 - R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> o R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> juntos un grupo -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-, tal como -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NR<sup>5</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CHR<sup>5</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NR<sup>5</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CHR<sup>5</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>-NR<sup>5</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CHR<sup>5</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>:

- 45 - alquilo, tal como alquilo C<sub>1-20</sub>, preferentemente alquilo C<sub>1-8</sub>, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, iso-octilo, 2-etilhexilo, de manera especialmente preferente alquilo C<sub>1-4</sub>, o
- 50 - R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> juntos un grupo -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-, tal como -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NR<sup>5</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CHR<sup>5</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NR<sup>5</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CHR<sup>5</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-



R<sup>5</sup>, R<sup>10</sup>:

- alquilo, preferentemente alquilo C<sub>1-4</sub>, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo, preferentemente metilo y etilo, de manera especialmente preferente metilo,
- 5 - alquilfenilo, preferentemente alquilfenilo C<sub>7-40</sub>, tal como 2-metilfenilo, 3-metilfenilo, 4-metilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, 3,5-dimetilfenilo, 2-, 3-, 4-nonilfenilo, 2-, 3-, 4-decilfenilo, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-dinonilfenilo, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4- y 3,5-didecilfenilo, en particular alquilfenilo C<sub>7-20</sub>,

R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>:

- 10 - metilo o etilo, preferentemente metilo,

R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>:

- alquilo, tal como alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, cicloalquilo, tal como cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>, arilo, heteroarilo, aralquilo, tal como aralquilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, y alquilarilo, tal como alquilarilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, en cada caso tal como se define anteriormente,

15 X:

- CH<sub>2</sub>, CHR<sup>5</sup>, oxígeno (O), azufre (S) o NR<sup>5</sup>, preferentemente CH<sub>2</sub> y O,

Y:

- N(R<sup>10</sup>)<sub>2</sub>, preferentemente NH<sub>2</sub> y N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,
- hidroxilo (OH),

- 20 - alquilaminoalquilo C<sub>2-20</sub>, preferentemente alquilaminoalquilo C<sub>2-16</sub>, tal como metilaminometilo, 2-metilaminoetilo, etilaminometilo, 2-etilaminoetilo y 2-(iso-propilamino)etilo,
- dialquilaminoalquilo C<sub>3-20</sub>, preferentemente dialquilaminoalquilo C<sub>3-16</sub>, tal como dimetilaminometilo, 2-dimetilaminoetilo, 2-dietilaminoetilo, 2-(di-n-propilamino)etilo y 2-(di-iso-propilamino)etilo,

Z:

- 25 - CH<sub>2</sub>, CHR<sup>5</sup>, O, NR<sup>5</sup> o NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH,

j, l:

- un número entero de 1 a 4 (1, 2, 3 o 4), preferentemente 2 y 3, de manera especialmente preferente 2,

k, m, q:

- un número entero de 1 a 4 (1, 2, 3 o 4), preferentemente 2, 3 y 4, de manera especialmente preferente 2 y 3,

30 n:

- un número entero de 1 a 30, preferentemente un número entero de 1 a 8 (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 o 8), de manera especialmente preferente un número entero de 1 a 6.

35 Como alcoholes son adecuados bajo los requisitos mencionados anteriormente prácticamente todos los alcoholes primarios y secundarios con función OH alifática. Los alcoholes pueden ser de cadena lineal, ramificados o cíclicos. Los alcoholes secundarios se aminan tal como los alcoholes primarios. Los alcoholes pueden portar además sustituyentes o contener grupos funcionales, que se comportan de manera inerte en las condiciones de la aminación de hidrogenación, por ejemplo grupos alcoxilo, alquenilo, alquilamino o dialquilamino, o también opcionalmente se hidrogenan en las condiciones de la aminación de hidrogenación, por ejemplo dobles o triples enlaces CC. Si se aminan alcoholes polihidroxilados, entonces ha de obtenerse, a través del control de las condiciones de reacción disponibles, preferentemente aminoalcoholes, aminas cíclicas o productos poli-aminados.

40 La aminación de 1,4-dioles lleva, en función de la elección de las condiciones de reacción, a compuestos de 1-amino-4-hidroxilo, de 1,4-diamino o a anillos de cinco miembros con un átomo de nitrógeno (pirrolidinas).

La aminación de 1,6-dioles lleva, en función de la elección de las condiciones de reacción, a compuestos de 1-amino-6-hidroxilo, 1,6-diamino o a anillos de siete miembros con un átomo de nitrógeno (hexametilimininas).

45

La aminación de 1,5-dioles lleva, en función de la elección de las condiciones de reacción, a compuestos de 1-amino-5-hidroxilo, 1,5-diamino o a anillos de seis miembros con un átomo de nitrógeno (piperidinas). A partir de diglicol puede obtenerse por lo tanto, mediante aminación con NH<sub>3</sub>, monoaminodiglicol (= ADG = H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH), diaminodiglicol o de manera especialmente preferente morfolina. A partir de dietanolamina se obtiene de manera correspondiente de manera especialmente preferente piperazina. A partir de trietanolamina puede obtenerse N-(2-hidroxietil)-piperazina.

Preferentemente se aminan por ejemplo los siguientes alcoholes:

metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, iso-butanol, n-pentanol, n-hexanol, 2-etilhexanol, tridecanol, alcohol estearílico, alcohol palmitílico, ciclobutanol, ciclohexanol, ciclohexanol, bencilalcohol, 2-fenil-etanol, 2-(p-metoxifenil)-etanol, 2-(3,4-dimetoxifenil)etanol, 1-fenil-3-butanol, etanolamina, n-propanolamina, isopropanolamina, 2-amino-1-propanol, 1-metoxi-2-propanol, 3-amino-2,2-dimetil-1-propanol, n-pentanolamina (1-amino-5-pentanol), n-hexanolamina (1-amino-6-hexanol), etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N-alquildietanolaminas, diisopropanolamina, 3-(2-hidroxietilamino)propan-1-ol, 2-(N,N-dimetilamino)etanol, 2-(N,N-dietilamino)etanol, 2-(N,N-di-n-propilamino)etanol, 2-(N,N-di-isopropilamino)etanol, 2-(N,N-di-nbutilamino)etanol, 2-(N,N-di-iso-butilamino)-etanol, 2-(N,N-di-sec-butilamino)etanol, 2-(N,N-di-terc-butilamino)etanol, 3-(N,N-dimetilamino)propanol, 3-(N,N-dietilamino)propanol, 3-(N,N-di-n-propilamino)propanol, 3-(N,N-di-iso-propilamino)propanol, 3-(N,N-di-n-butilamino)propanol, 3-(N,N-di-iso-butilamino)propanol, 3-(N,N-di-sec-butilamino)propanol, 3-(N,N-di-terc-butilamino)propanol, 1-dimetilamino-pentanol-4,1-dietilamino-pentanol-4, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, diglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-bis[4-hidroxiciclohexil]propano, metoxietanol, propoxietanol, butoxietanol, poliisobutilalcoholes, polipropilalcoholes, polietilenglicol éter, polipropilenglicol éter y polibutilenglicol éter. Los polialquilenglicol éteres mencionados en último lugar se convierten en la reacción de acuerdo con la invención mediante conversión de sus grupos hidroxilo libres para dar las aminas correspondientes.

Alcoholes especialmente preferidos son metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, sec-butanol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-etilhexanol, ciclohexanol, alcoholes grasos, etilenglicol, dietilenglicol (DEG), trietilenglicol (TEG), 2-(2-dimetilamino-etoxi)etanol, N-metildietanolamina y 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol.

Como cetonas que pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención son adecuadas, bajo los requisitos mencionados anteriormente, prácticamente todas las cetonas alifáticas y aromáticas. Las cetonas alifáticas pueden ser de cadena lineal, ramificadas o cíclicas, las cetonas pueden contener heteroátomos. Las cetonas pueden portar además sustituyentes o contener grupos funcionales, que se comportan de manera inerte en las condiciones de la aminación de hidrogenación, por ejemplo grupos alcoxilo, alqueniloxilo, alquilamino o dialquilamino, o también se hidrogenan opcionalmente en las condiciones de la aminación de hidrogenación, por ejemplo dobles o triples enlaces CC. Si se aminan cetonas polivalentes, entonces han de obtenerse a través del control de las condiciones de reacción disponibles, aminocetonas, aminoalcoholes, aminas cíclicas o productos poli-aminados.

Preferentemente se hidrogenan con aminación por ejemplo las siguientes cetonas:

acetona, etilmetilcetona, metilvinilcetona, isobutilmetilcetona, butanona, 3-metilbutan-2-ona, dietilcetona, tetralona, acetofenona, p-metil-acetofenona, p-metoxi-acetofenona, m-metoxi-acetofenona, 1-acetil-naftaleno, 2-acetil-naftaleno, 1-fenil-3-butanona, ciclobutanona, ciclohexanona, ciclohexanona, ciclohexanona, 2,6-dimetilciclohexanona, cicloheptanona, ciclododecanona, acetilacetona, metilglioxal y benzofenona.

Como aldehídos que pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención son adecuados bajo los requisitos mencionados anteriormente prácticamente todos los aldehídos alifáticos y aromáticos. Los aldehídos alifáticos pueden ser de cadena lineal, ramificados o cíclicos, los aldehídos pueden contener heteroátomos. Los aldehídos pueden portar además sustituyentes o contener grupos funcionales, que se comportan de manera inerte en las condiciones de la aminación de hidrogenación, por ejemplo grupos alcoxilo, alqueniloxilo, alquilamino o dialquilamino, o también se hidrogenan opcionalmente en las condiciones de la aminación de hidrogenación, por ejemplo dobles o triples enlaces CC. Si se aminan aldehídos polivalentes o cetoaldehídos, entonces han de obtenerse a través del control de las condiciones de reacción disponibles, aminoalcoholes, aminas cíclicas o productos poli-aminados.

Preferentemente se hidrogenan con aminación por ejemplo los siguientes aldehídos:

formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, n-butiraldehído, isobutiraldehído, pivalinaldehído, n-pentanal, n-hexanal, 2-etilhexanal, 2-metilpentanal, 3-metilpentanal, 4-metilpentanal, glioxal, benzaldehído, p-metoxibenzaldehído, p-metilbenzaldehído, fenilacetaldehído, (p-metoxi-fenil)acetaldehído, (3,4-dimetoxifenil)-acetaldehído, 4-formiltetrahidropirano, 3-formiltetrahidrofurano, 5-formilvaleronitrilo, citronella, acroleína, metacroleína, etilacroleína, citral, crotonaldehído, 3-metoxipropionaldehído, 3-aminopropionaldehído, hidroxipivalinaldehído, dimetilolpropionaldehído, dimetilolbutiraldehído, furfural, glioxal, glutaraldehído así como oligómeros y polímeros hidroformilados, tal como por ejemplo poliisobuteno hidroformilado

(poliisobutenaldehído) u oligómero hiroformilado y obtenido mediante metatésis de 1-penteno y ciclopenteno.

Como agente de aminación en la aminación de hidrogenación de alcoholes, aldehídos o cetonas en presencia de hidrógeno pueden usarse tanto amoniaco como aminas primarias o secundarias, alifáticas o cicloalifáticas o aromáticas.

- 5 En el caso del uso de amoniaco como agente de aminación se convierte el grupo hidroxilo alcohólico o el grupo aldehído o el grupo ceto en primer lugar en los grupos amino primarios (-NH<sub>2</sub>). La amina primaria así formada puede reaccionar con alcohol o aldehído o cetona adicional para dar la amina secundaria correspondiente y esta a su vez con alcohol o aldehído o cetona adicional para dar la amina terciaria, preferentemente simétrica, correspondiente. En función de la composición de la mezcla de reacción o de la corriente de educto (en el modo continuo) y en función de las condiciones de reacción empleadas, presión, temperatura, tiempo de reacción (carga de catalizador), pueden representarse de esta manera según se desee, aminas preferentemente primarias, secundarias o terciarias.

A partir de alcoholes polihidroxilados o di- u oligoaldehídos o di- u oligocetonas o cetoaldehídos pueden producirse de esta manera mediante aminación de hidrogenación intramolecular aminas cíclicas tales como por ejemplo pirrolidinas, piperidinas, hexameteniminas, piperazinas y morfollnas.

- 15 Al igual que amoniaco pueden usarse aminas primarias o secundarias como agente de aminación.

Preferentemente estos agentes de aminación pueden usarse para la producción de di- o trialquilaminas sustituidas de forma no simétrica, tal como etildiisopropilamina y etildiciclohexilamina. Por ejemplo se usan las siguientes mono- y dialquilaminas como agente de aminación: metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, n-propil-amina, di-n-propil-amina, iso-propilamina, di-isopropil-amina, isopropiletilamina, n-butilamina, di-n-butilamina, s-butilamina, di-s-butilamina, iso-butilamina, n-pentilamina, s-pentilamina, iso-pentilamina, n-hexilamina, s-hexilamina, iso-hexilamina, ciclohexilamina, anilina, toluidina, piperidina, morfollna y pirrolidina.

- Aminas producidas con el procedimiento de acuerdo con la invención de manera especialmente preferente son por ejemplo morfollna (a partir de aminodiglicol), morfollna y/o 2,2'-dimorfolinodietil éter (DMDEE) (a partir de DEG y amoniaco), 6-dimetilaminohexanol-1 (a partir de hexanodiol y dimetilamina (DMA)), trietilamina (a partir de etanol y dietilamina (DEA)), dimetiletilamina (a partir de etanol y DMA), N-(alquil C<sub>1-4</sub>)morfollna (a partir de DEG y mono(alquil C<sub>1-4</sub>)amina), N-(alquil C<sub>1-4</sub>)piperidina (a partir de 1,5-pentanodiol y mono(alquil C<sub>1-4</sub>)amina), piperazina (a partir de aminoetiletanolamina (AEEA) y amoniaco), N-metilpiperazina (a partir de dietanolamina y MMA), N,N'-dimetilpiperazina (a partir de N-metildietanolamina y MMA), etilendiamina (EDA) y/o dietilentriamina (DETA) y/o PIP (a partir de monoetanolamina (MEOA) y amoniaco), 2-etilhexilamina y bis(2-etilhexil)amina (a partir de 2-etilhexanol y NH<sub>3</sub>), tridecilamina y bis(tridecil)-amina (a partir de tridecanol y NH<sub>3</sub>), n-octilamina (a partir de n-octanol y NH<sub>3</sub>), 1,2-propilendiamina (a partir de 2-hidroxi-propilamina y NH<sub>3</sub>), 1-dietilamino-4-aminopentano (a partir de 1-dietilamino-4-hidroxipentano y NH<sub>3</sub>), N,N-di(alquil C<sub>1-4</sub>)ciclohexilamina (a partir de ciclohexanona y/o ciclohexanol y Di(alquil C<sub>1-4</sub>)amina), poliisobutenamina (a partir de PibOxo y NH<sub>3</sub>), n-propilaminas (tal como mono-/dipropilamina, dimetilpropilamina) (a partir de propionaldehído y/o n-propanol y NH<sub>3</sub> o DMA), N,N-dimetil- N-isopropilamina (a partir de i-propanol y/o acetona y DMA), N,N-dimetil-N-butilaminas (1-, 2- o iso-butanol y/o butanal, i-butanal o butanona y DMA), 2-(2-di(alquil C<sub>1-4</sub>)aminoetoxi)etanol y/o bis(2-di(alquil C<sub>1-4</sub>)aminoetil)éter (a partir de DEG y di(alquil C<sub>1-4</sub>)amina), 1,2-etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA) y/o piperazina (PIP) (a partir de monoetilenglicol (MEG) y amoniaco), 1,8-diamino-3,6-dioxaoctano y/o 1-amino-8-hidroxi-3,6-dioxa-octano (a partir de trietilenglicol (TEG) y amoniaco), 1-metoxi-2-propilamina (1-metoxi-isopropilamina, MOIPA) (a partir de 1-metoxi-2-propanol y amoniaco).

#### 40 Ejemplos

Para los siguientes ejemplos se usó un catalizador de cobre de composición 55 % en peso de CuO y 45 % en peso de gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (después de su último tratamiento térmico y antes de su reducción con hidrógeno).

- 45 La producción del catalizador tuvo lugar mediante impregnación de polvo de gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una solución acuosa de cobre. La formación de comprimidos tuvo lugar de acuerdo con métodos habituales. Antes del inicio de la reacción se redujo el catalizador en la corriente de hidrógeno a aproximadamente 200 °C (véase a continuación).

- Los ensayos se llevaron a cabo en reactores de horno de fase gaseosa con circulación continua de abajo a arriba en modo continuo o bien en un tubo de camisa doble calentado con aceite de 3,5 m de longitud con 4 cm de diámetro interno, que se cargó de abajo a arriba con 180 ml de esferas de cerámica (6-9 mm), 1 litro de catalizador y 3,3 litros de material inerte (anillos V2A, 6 mm de diámetro), o bien en un tubo de camisa doble calentado con aceite de 2,1 m de longitud con 4,11 cm de diámetro interno, que se cargó de abajo a arriba con 20 ml de esferas de cerámica (6-9 mm), 1 litro de catalizador y 1,33 litros de material inerte (anillos V2A, 6 mm de diámetro). Los reactores se hicieron funcionar a 2,0 o 2,5 MPa.

- Los cuerpos moldeados de catalizador en forma de comprimido se usaron con las dimensiones 5 x 5 mm (5 por 5 mm, es decir 5 mm diámetro y 5 mm de altura), 3 x 3 mm así como 1,5 x 1,5 mm. Después de la incorporación en el reactor se activaron sin presión todos los catalizadores según las siguientes instrucciones:

12 h a 180 °C (reactor de circuito de aceite) con 20 NI/h de H<sub>2</sub> y 400 NI/h de N<sub>2</sub>, 12 h a 200 °C con 20 NI/h de H<sub>2</sub> y 400 NI/h de N<sub>2</sub>, durante 6 h sustituir N<sub>2</sub> por 200 NI/h de H<sub>2</sub>, 6 h a 200 °C con 200 NI/h de H<sub>2</sub>.  
(NI = litros normales = volumen convertido en condiciones normales).

- 5 Las entradas de hidrógeno nuevo, gas en circulación, gases a presión y eductos se calentaron a través de un sistema de tres intercambiadores de calor de serpentín hasta la temperatura de reactor deseada. El tercer intercambiador de calor se reguló a través de un sensor de temperatura poco antes del reactor. El calentamiento con aceite del reactor de camisa doble se ajustó así mismo a la temperatura de reactor deseada. A través de dos intercambiadores de calor de serpentín adicionales se enfrió la salida de reactor en primer lugar con agua de río, a  
10 continuación se enfrió con un criostato hasta 10 °C y se llevó a un separador de presión. Allí tuvo lugar la separación de la fase líquida y la fase gaseosa. La fase líquida se descomprimió en un separador de baja presión atemperado a 30 °C, desde el cual se evacuó a partir de los gases burbujeantes a través del gas de escape y se transportó el líquido al gas de descarga. A través de un compresor de gas en circulación se realimentó la fase gaseosa desde el separador de presión en una cantidad definida y sirvió de nuevo como gas portador para los materiales usados. Una  
15 regulación de presión se ocupó de que el gas en exceso sobre la mufla se quemara. La conversión y la selectividad de la descarga se determinaron mediante análisis por cromatografía de gases.

### Ejemplo 1

- Los distintos cuerpos moldeados se sometieron a ensayo en la reacción de dietilenglicol (DEG) con dimetilamina (DMA) para dar bis-(dimetilaminoetil) éter (BDMAE) a 210 °C, una presión de instalación de 2,0 MPa, una carga de  
20 DEG de 0,5 kg/litro·h, una cantidad de gas en circulación de 10 Nm<sup>3</sup>/h y 300 NI/h de hidrógeno nuevo. (Nm<sup>3</sup> = metros cúbicos normales = volumen convertido en condiciones normales). Se observó que con la reducción de tamaño escalonada de los cuerpos moldeados de 5 x 5 mm a 3 x 3 mm hasta 1,5 x 1,5 mm mejoraban tanto la conversión como la selectividad de la reacción de aminación. La conversión se  
25 aumentó a este respecto en hasta un 5 %, la selectividad en hasta un 5 % en comparación con los cuerpos moldeados de 5 x 5 mm con respecto a los de 1,5 x 1,5 mm. Con el uso de los cuerpos moldeados de 1,5 x 1,5 mm pudo mejorarse el contenido en BDMAE en la descarga de síntesis mediante el aumento de la cantidad de DMA usada del 29 % en peso (5 x 5 mm) hasta más del 40 % en peso (1,5 x 1,5 mm), sin que pudiera observarse un aumento significativo de componentes secundarios perjudiciales. Es decir, se evitaba la tendencia a la aleatorización de DMA en monometilamina (MMA) y trimetilamina (TMA), que aparecía con un aumento correspondiente del  
30 porcentaje de DMA con los cuerpos moldeados de 5 x 5 cm.

### Ejemplo 2

- Cuerpos moldeados de dimensiones 3 x 3 mm y 5 x 5 mm se sometieron a ensayo en la reacción de butanodiol con amoniaco para dar pirrolidina a 240 °C, una presión de instalación de 2,0 MPa y una carga de butanodiol de 0,29  
35 kg/litro·h. Se observó un aumento de selectividad con respecto al producto de reacción de un 8 % a un 89 % con el uso de los cuerpos moldeados de 3 x 3 mm en comparación con los cuerpos moldeados de 5 x 5 mm.

### Ejemplo 3

- Cuerpos moldeados de dimensiones 3 x 3 mm y 5 x 5 mm se sometieron a ensayo en la reacción de pentanodiol con amoniaco para dar piperidina a 220-240 °C, una presión de instalación de 2,0 MPa y una carga de pentanodiol de  
40 0,31 kg/litro·h. Se observó un aumento de selectividad con respecto al producto de reacción de más de un 10 % a aproximadamente un 92 % con el uso de los cuerpos moldeados de 3 x 3 mm en comparación con los cuerpos moldeados de 5 x 5 mm.

### Ejemplo 4

- Cuerpos moldeados de dimensiones 3 x 3 mm y 5 x 5 mm se sometieron a ensayo en la reacción de propanal con dimetilamina para dar N,N-dimetilpropilamina a 100 °C, una presión de instalación de 2,0 MPa y una carga de 0,32  
45 kg/litro·h. Se observó un aumento de selectividad con respecto al producto de reacción de un 2 % a un 95 % con el uso de los cuerpos moldeados de 3x3 mm en comparación con los cuerpos moldeados de 5 x 5 mm.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción continua de una amina mediante reacción de un alcohol primario o secundario con función OH alifática, de un aldehído y/o de una cetona con hidrógeno y un compuesto de nitrógeno, seleccionado del grupo de amoniaco, aminas primarias y secundarias, a una temperatura en el intervalo de 60 a 300 °C en presencia de un catalizador que contiene óxido de aluminio y de cobre, **caracterizado por que** la reacción tiene lugar en la fase gaseosa y la masa catalíticamente activa del catalizador antes de su reducción con hidrógeno contiene
- 5 del 20 al 75 % en peso de óxido de aluminio,  
del 20 al 75 % en peso de compuestos de cobre que contienen oxígeno, calculado como CuO,  
10 del 0 al 2 % en peso de compuestos de sodio que contienen oxígeno, calculado como Na<sub>2</sub>O, y  
menos del 1 % en peso de compuestos de níquel que contienen oxígeno, calculado como NiO,  
y el cuerpo moldeado de catalizador presenta una forma de comprimido, con un diámetro en el intervalo de 1,1 a 3,5 mm y una altura en el intervalo de 1,1 a 3,5 mm.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el cuerpo moldeado de catalizador presenta una forma de comprimido, con un diámetro en el intervalo de 1,2 a 3,2 mm y una altura en el intervalo de 1,2 a 3,2 mm.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la masa catalíticamente activa del catalizador antes de su reducción con hidrógeno contiene menos del 1 % en peso de compuestos de cobalto que contienen oxígeno, calculado como CoO.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la masa catalíticamente activa del catalizador antes de su reducción con hidrógeno contiene  
del 25 al 65 % en peso de óxido de aluminio y  
del 30 al 70 % en peso de compuestos de cobre que contienen oxígeno, calculado como CuO.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la masa catalíticamente activa del catalizador antes de su reducción con hidrógeno contiene del 0,05 al 1 % en peso de compuestos de sodio que contienen oxígeno, calculado como Na<sub>2</sub>O.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la masa catalíticamente activa del catalizador no contiene nada de níquel, cobalto y/o rutenio.
- 30 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la reacción tiene lugar de manera isotérmica, con una desviación de temperatura de como máximo +/- 8 °C.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la reacción tiene lugar en un reactor tubular.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado por que** la reacción en el reactor tubular tiene lugar en un modo de gas en circulación.
- 35 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado por que** la cantidad de gas en circulación se encuentra en el intervalo de 40 a 1500 m<sup>3</sup> (a la presión de funcionamiento) / [m<sup>3</sup> de catalizador (volumen aparente) • h].
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la reacción tiene lugar en un reactor de haz de tubos o en una instalación de un solo tramo.
- 40 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la reacción se lleva a cabo con una presión absoluta en el intervalo de 0,1 a 30 MPa.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 12, **caracterizado por que** la atemperación del tubo de reactor / de los tubos de reactor tiene lugar desde el exterior con una corriente de aceite o una masa fundida de sal.
- 45 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 13, **caracterizado por que** el gas en circulación contiene al menos el 10 % en volumen de hidrógeno (H<sub>2</sub>).
15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el compuesto de nitrógeno se usa en la cantidad molar de 0,90 a 100 veces con respecto a los / al alcohol, aldehído y/o cetona usado(s).
- 50 16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el catalizador está

dispuesto en el reactor como lecho fijo.

17. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el alcohol, el aldehído y/o la cetona se usan como solución acuosa.
- 5 18. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el amoniaco, la amina primaria o secundaria se usan como solución acuosa.
19. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores para la producción de morfolina y/o 2,2'-dimorfolinodietil éter mediante reacción de dietilenglicol (DEG) con amoniaco.
20. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18 para la producción de N,N-di(alquil C<sub>1-4</sub>)ciclohexilamina mediante reacción de ciclohexanona y/o ciclohexanol con di(alquil C<sub>1-4</sub>)amina.
- 10 21. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18 para la producción de piperidina mediante reacción de 1,5-pentanodiol con amoniaco.
22. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18 para la producción de pirrolidina mediante reacción de 1,4-butanodiol con amoniaco.
- 15 23. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18 para la producción de hexametenimina mediante reacción de 1,6-hexanodiol con amoniaco.
24. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18 para la producción de N-(alquil C<sub>1-4</sub>)-morfolina mediante reacción de dietilenglicol con mono(alquil C<sub>1-4</sub>)amina.
25. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior para la producción de N-etilmorfolina.
- 20 26. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18 para la producción de N-(alquil C<sub>1-4</sub>)-piperidina mediante reacción de 1,5-pentanodiol con mono(alquil C<sub>1-4</sub>)amina.
27. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18 para la producción de N,N-dimetiletilamina mediante reacción de etanol con dimetilamina.
28. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18 para la producción de N,N-dimetil-N-propilamina mediante reacción de n-propanol y/o propanal con dimetilamina (DMA).
- 25 29. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18 para la producción de N,N-dimetil-N-isopropilamina mediante reacción de i-propanol y/o acetona con DMA.
30. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18 para la producción de N,N-dimetil-N-(n-butil)amina mediante reacción de 1-butanol y/o butanal con DMA.
- 30 31. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18 para la producción de N,N-dimetil-N-(iso-butil)amina mediante reacción de i-butanol y/o i-butanal con DMA.
32. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18 para la producción de N,N-dimetil-N-(2-butil)amina mediante reacción de 2-butanol y/o butanona con DMA.
33. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18 para la producción de etilpropilamina mediante reacción de n-propanol y/o propanal con monoetilamina.
- 35 34. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18 para la producción de 2-(2-di(alquil C<sub>1-4</sub>)aminoetoxi)etanol y/o bis(2-di(alquil C<sub>1-4</sub>)aminoetil)éter mediante reacción de dietilenglicol con di(alquil C<sub>1-4</sub>)amina.
35. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18 para la producción de piperazina mediante reacción de aminoetiletanolamina (AEEA) con amoniaco.
- 40 36. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18 para la producción de 1,2-etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA) y/o piperazina (PIP) mediante reacción de monoetilenglicol (MEG) con amoniaco.
37. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18 para la producción de 1,8-diamino-3,6-dioxaoctano y/o 1-amino-8-hidroxi-3,6-dioxaoctano mediante reacción de trietilenglicol (TEG) con amoniaco.
- 45 38. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 18 para la producción de 1-metoxi-2-propilamina (1-metoxi-isopropilamina, MOIPA) mediante reacción de 1-metoxi-2-propanol con amoniaco.