

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 590**

51 Int. Cl.:

C07C 209/16 (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01)

C07C 211/02 (2006.01)

C07C 211/08 (2006.01)

C07C 211/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.04.2006 E 06731735 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.08.2014 EP 1867627**

54 Título: **Procedimiento de producción de aminas terciarias**

30 Prioridad:

07.04.2005 JP 2005110499

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

27.11.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NISHIMURA, TORU;
HIROTA, ATSUSHI y
HASEGAWA, SHOJI**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 523 590 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 de producción de aminas terciarias

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de una amina terciaria a partir de su amina primaria o secundaria correspondiente y un alcohol como materias primas usando un catalizador de tipo película.

10 **Antecedentes de la invención**

Muchas reacciones industriales se llevan a cabo en un reactor del tipo de tanque de mezclado usando una suspensión de catalizador sólido. Estas reacciones se llevan a cabo poniendo en contacto un gas reactivo, por ejemplo, hidrógeno, amoniaco o similar, con un líquido en presencia del catalizador. Una vez que termina la reacción, se retira en general el catalizador mediante filtración para recoger el producto de reacción.

Sin embargo, un catalizador en suspensión tiene problemas de seguridad, aumento en el material de desecho, operabilidad y productividad. Por ejemplo, existen problemas porque muchos de los catalizadores son combustibles espontáneamente, de manera que los catalizadores en polvo y suspensión deben manipularse con cuidado, y debe retirarse el catalizador mediante filtración, etc. con el fin de recoger el producto de reacción, conduciendo por tanto a instalaciones y funcionamiento complejos.

Como procedimiento que no requiere ni una operación de mezclado mediante agitación o burbujeo de gas ni separación mediante filtración de un catalizador, puede mencionarse un sistema de lecho fijo. En cuanto a las formas de un catalizador para su uso en el sistema de lecho fijo, se conoce bien de manera convencional un catalizador moldeado con una conformación de gránulo, conformación de fideo o conformación de comprimido. Sometiendo el material en polvo que tiene una actividad catalítica a un procesamiento de moldeado mediante un método tal como compresión o extrusión para dar la forma mencionada anteriormente, se forma una construcción que tiene un número infinito de poros finos en la misma, satisfaciendo de ese modo tanto la configuración del catalizador como un área superficial grande. Por ejemplo, en el documento JP-A 6-211754 se da a conocer tal técnica.

Según el sistema de reacción, puede resolverse un problema tal como la capacidad de manipulación del catalizador y el material de desecho, pero existen muchas reacciones a las que no puede aplicarse el sistema. Por ejemplo, hubo casos en los que el control de temperatura era problemático en reacciones acompañadas por absorción o generación de calor, y una distribución líquido-gas irregular en un reactor algunas veces dio como resultado un porcentaje de reacción insuficiente o muchas reacciones secundarias provocadas por un gradiente de concentración local.

En una reacción de aminación terciaria, cuando se trata de obtener un producto de reacción a un alto porcentaje de reacción usando el catalizador moldeado descrito en el documento JP-A 6-211754, se generan subproductos indeseables en cantidades que no son pequeñas. El subproducto no sólo incluye un condensado de aldol o cera generados por una reacción secundaria de un alcohol como materia prima, sino también una amina terciaria generada como subproducto a partir de amoniaco, una amina primaria o secundaria debido a una dismutación de la amina primaria o secundaria. Aunque se han llevado a cabo diversas mejoras para poner en práctica la técnica de manera altamente selectiva, suprimiendo la formación de tales subproductos, ha sido difícil poner en práctica esta reacción de manera altamente selectiva mediante un procedimiento sencillo.

El documento JP-A 2003-176255 da a conocer un reactor en el que un metal catalizador se adhiere sobre la superficie de un monolito. Se observa que este reactor tiene una ventaja de que, en una reacción de hidrogenación entre un gas y un líquido, se acelera la transferencia de materia en comparación con un reactor relleno de lecho fijo de un tipo convencional, porque la caída de presión del reactor es pequeña y puede hacerse que la velocidad del gas y el líquido sea grande.

El documento JP-A 2002-35569 da a conocer un método de reacción gas/líquido en el que se alimentan un líquido y un gas como mezcla líquido/gas desde un tanque hasta un reactor con catalizador monolítico y luego se hace circular en un tanque, un producto de reacción extraído de la salida. Pueden calentarse y enfriarse los reactantes y las materias primas de reacción por separado del catalizador, y por tanto se observan ventajas tales como la minimización de la formación de subproductos y de inactivación del catalizador.

El documento US 4.851.580 A describe un procedimiento para la preparación de alquilaminas terciarias que tienen un total de hasta 9 átomos de carbono haciendo reaccionar una dialquilamina con un alcohol C₂-C₄ en presencia de un catalizador de hidrogenación/deshidrogenación que contiene esencialmente sólo cobre como metal catalítico de hidrogenación/deshidrogenación.

El documento EP 0 281 417 A2 describe procedimientos en los que se alquilan (mono- y dialquil inferior)aminas, por

ejemplo metilamina o dimetilamina, mediante reacción con un alcohol C₈₋₂₂ en presencia de hidrógeno a una temperatura de 150-275°C en contacto con un catalizador que contiene base de cobre-zinc-metal alcalinotérreo (por ejemplo, CuO-ZnO-Ba(OH)₂) a la vez que se retira el agua formada en la reacción.

5 El documento EP 1 358 935 A1 describe composiciones catalíticas aptas para su uso en procedimientos de hidrogenación, y un procedimiento para hidrogenar compuestos orgánicos como en la aminación de alcoholes o la hidrogenación de grupos nitro para dar la amina usando el catalizador. La composición catalítica se describe como una mejora en catalizadores de níquel promovidos por paladio portados sobre un soporte. La mejora reside supuestamente en la inclusión de un efecto promotor de un metal M y/o su óxido, seleccionado de Zn, Cd, Cu y Ag, normalmente a desde aproximadamente el 0,01 hasta el 10% en peso del soporte.

10 El documento US 2004/023798 A1 describe una superficie catalíticamente activa, de autolimpieza, microestructurada, con elevaciones y depresiones, que comprende un material catalíticamente activo en las depresiones. La superficie del soporte se recubre con polvo con partículas que tienen un tamaño de desde 0,05 hasta 200 μm y se recubre posteriormente con un material catalíticamente activo.

Sumario de la invención

20 La presente invención proporciona un procedimiento de producción de una amina terciaria a partir de un alcohol y una amina primaria o secundaria, que incluye realizar la reacción, a la vez que se hace circular una disolución de reacción al menos 3 veces/hora en un reactor cargado con un catalizador de tipo película, que tiene un grosor de 1 a 100 μm, estando previsto el reactor en una línea de circulación externa auxiliar a un tanque (denominado a continuación en el presente documento tanque de compensación).

25 Descripción detallada de la invención

30 En el documento JP-A 2003-176255 citado anteriormente, se contempla la reacción de un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno, pero la reacción proporcionada expresamente en ese documento es sólo una reacción con un mecanismo sencillo tal como hidrogenación. Otros ejemplos dados a conocer en ese documento se refieren a usos limitados principalmente en una reacción de hidrogenación, y no existe ningún ejemplo en el que el reactor se aplique a una reacción que tenga un mecanismo extremadamente complejo, tal como una reacción de un alcohol con una amina primaria o secundaria como material de partida para dar la amina terciaria correspondiente con mayor rendimiento.

35 En el documento JP-A 2002-35569 citado anteriormente, se ha contemplado una amplia variedad de reacciones tales como hidrogenación y oxidación de compuestos orgánicos, pero en los ejemplos, sólo se mide la tasa de transferencia de materia de oxígeno con una disolución acuosa de sulfito de sodio, y no se describen específicamente otras reacciones. No existe ninguna descripción sobre el número de circulaciones por hora.

40 La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de una amina terciaria a partir de su amina primaria o secundaria correspondiente y un alcohol como materias primas usando un catalizador de tipo película, en el que se produce eficazmente una amina terciaria con alto rendimiento.

45 Según el procedimiento de la presente invención, puede obtenerse eficazmente una amina terciaria pretendida con alto rendimiento mediante un procedimiento sencillo que no requiere ninguna operación de separación del catalizador.

50 Los ejemplos del alcohol como materia prima para su uso en el procedimiento de producción de una amina terciaria según la presente invención incluyen alcoholes alifáticos, saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 8 a 36 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de tales alcoholes incluyen alcohol octílico, alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol estearílico, alcohol behenílico, alcohol oleílico, alcoholes mixtos de los mismos, alcohol de Ziegler obtenido mediante el método de Ziegler, y un oxoalcohol y un alcohol de Guerbet obtenidos mediante el método oxo.

55 Los ejemplos de la amina primaria o secundaria como materia prima para su uso en el procedimiento de producción de una amina terciaria según la presente invención incluyen aminas primarias o secundarias alifáticas, incluyendo metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, dodecilamina o didodecilamina.

60 La amina terciaria obtenida a partir del alcohol correspondiente y la amina primaria o secundaria correspondiente como materias primas es una amina en la que un átomo de hidrógeno unido al átomo de nitrógeno de la amina primaria o secundaria se sustituye por un grupo alquilo y/o un grupo alquenilo derivado del alcohol. Por ejemplo, la amina terciaria obtenida a partir de alcohol laurílico y dimetilamina es N-dodecil-N,N-dimetilamina que se distingue de los subproductos de amina terciaria N,N-didodecil-N-metilamina y N,N,N-tridodecilamina formados por la reacción entre la metilamina generada por la dismutación de dimetilamina y amoníaco.

65 El catalizador de tipo película para su uso en la presente invención, se refiere a un catalizador en forma de una

película delgada que tiene un grosor de 1 a 100 μm , que difiere de un catalizador de lecho relleno convencional de conformación irregular que tiene varios milímetros o así. El procedimiento de transferencia de los reactivos y el producto en el interior del catalizador está gobernado por difusión. La transferencia de materia entre el interior y el exterior del catalizador se promueve de ese modo eficazmente usando la totalidad del catalizador y suprimiendo simultáneamente la reacción en exceso del producto de reacción intermedio en el interior del catalizador. El grosor del catalizador de tipo película es de 100 μm o menos, más preferiblemente de 50 μm o menos, con el fin de aumentar significativamente la actividad de reacción por peso unitario del catalizador. El límite inferior del grosor es de 1 μm o más, con el fin de garantizar la resistencia de la capa de catalizador y lograr la durabilidad de la resistencia de la misma.

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

Para formar el catalizador de tipo película en las diversas estructuras, existe por ejemplo un método de formación de la misma sustancia activa catalítica en una estructura con forma de panal, pero desde el punto de vista de la satisfacción tanto de la capa de catalizador delgada como de una alta resistencia mecánica, el catalizador de tipo película se fija preferiblemente sobre la superficie de un soporte. El soporte para el catalizador de tipo película es preferiblemente una lámina metálica. Existe, por ejemplo, un método en el que se forma una capa de recubrimiento que contiene la sustancia activa catalítica sobre la superficie de un soporte metálico u otro soporte rígido, tubular, plano o con forma de panal para producir el catalizador de tipo película. Como método de recubrimiento, es posible usar métodos conocidos de manera convencional que incluyen, no sólo el depósito físico tal como pulverización catódica, etc., depósito químico e inmersión en una disolución, sino también diversos métodos de recubrimiento con un aglutinante, tales como recubrimiento con cuchillas, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por grabado y recubrimiento con troquel.

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

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

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

En la presente invención, se dispone un reactor cargado con el catalizador de tipo película descrito anteriormente, en una línea de circulación externa auxiliar a un tanque de compensación, y se hace circular una disolución de reacción al menos 3 veces/hora en el reactor, mediante lo cual se lleva a cabo la reacción de un alcohol con una amina primaria o secundaria.

En la presente invención, el tanque de compensación significa un depósito para almacenar las materias primas necesarias para la reacción y/o el producto de reacción generado por la reacción, y, si es necesario, también es posible separar el producto de reacción y/o las materias primas sin reaccionar descargados desde el reactor, para llevar a cabo una separación gas/líquido en un componente gaseoso y un componente líquido en el tanque de compensación y retirar el componente gaseoso al exterior del sistema. No existe ninguna limitación particular sobre el tanque de compensación siempre que sea de un tipo usado comúnmente, y el tanque de compensación no esté preferiblemente cargado con el catalizador. El tanque de compensación puede tener una camisa o un serpentín interno para calentar o enfriar la materia prima o los reactantes. Además, el tanque de compensación puede tener un agitador para hacer que el líquido sea uniforme, o de manera adversa puede tener una estructura sin agitación, dotándose la estructura de un panel de división en el tanque de compensación para potenciar el flujo pistón del líquido de reacción.

El procedimiento de la presente invención, en comparación con el caso en el que se carga el propio tanque de reacción con el catalizador de tipo película, pero sin estar dotado de un tanque de compensación, no requiere alteraciones considerables en el tanque de reacción, y es fácil el mantenimiento tal como el intercambio del catalizador de tipo película, etc. En el caso de una instalación de reacción que ya tiene una línea de circulación externa, puede instalarse fácilmente un reactor cargado con el catalizador de tipo película en la línea de circulación externa. Como reactor cargado con el catalizador de tipo película, pueden usarse diversos reactores incluyendo los conocidos en la técnica. Por ejemplo, puede cargarse el catalizador de tipo película tras enrollarse como un cilindro o procesarse en tiras, en el interior de un reactor tubular. El catalizador de tipo película también puede cargarse en un tubo o una parte de carcasa de un tipo de intercambiador de calor de carcasa y tubos. En este caso, la temperatura de la parte de reacción puede controlarse haciendo fluir un medio térmico en el lado de tubos o el lado de carcasa sobre el que no se ha cargado el catalizador de tipo película. En el caso de un reactor de flujo tubular, es posible permitir que la reacción avance en un sistema continuo usando un sistema en el que se alimentan los reactantes al catalizador de tipo película en el interior del tubo a la vez que se recoge de manera continua el producto de reacción para conseguir una alimentación circular.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista esquemática que muestra un ejemplo del aparato de reacción usado en la presente invención.

En la figura 1, 1 es un reactor tubular cargado con el catalizador de tipo película, 2 es un tanque de compensación, 3 es una bomba para circulación externa, 4 es un tubo de conducción para circulación externa, 5 es un tubo de conducción para una columna rellena y 6 es una columna rellena.

El reactor tubular 1 es un reactor de lecho fijo del tipo de tubos redondos perpendiculares cargado en el mismo con el catalizador de tipo película y que puede controlar la temperatura mediante calentamiento desde el exterior. El tanque de compensación 2 es un tanque de almacenamiento de los reactantes líquidos y/o una mezcla de los productos de reacción, que se hacen circular entre el tanque de compensación 2 y el reactor 1 mediante la bomba 3. A través del tubo de conducción 4, se alimentan de manera continua los reactantes y/o una mezcla de los productos de reacción, y amina primaria o secundaria gaseosa y gas de hidrógeno desde el extremo inferior del reactor 1, a la vez que se recogen de manera continua los reactantes sin reaccionar y/o una mezcla de productos de reacción y gas de hidrógeno desde el extremo superior y se introducen en el interior del tanque de compensación 2. A través del tubo de conducción 5, se descargan de manera continua la amina primaria o secundaria gaseosa sin reaccionar y humedad. Algunas veces están incluidos en los componentes descargados desde el tubo de conducción 5, no sólo los componentes descritos anteriormente, sino también componentes en fase de vapor o similares a una neblina de alcohol y/o amina terciaria generada, etc., y se condensan estos componentes y se licuan en la torre restante 6 rellena y se devuelven al tanque de compensación 2, y se descarga el componente gaseoso al exterior del sistema. El interior del sistema de reacción se mantiene a aproximadamente una presión habitual.

El método de alimentación de una disolución de reacción al reactor 1 puede llevarse a cabo en un sistema de flujo ascendente tal como se muestra en la figura 1, o a la inversa puede ser en un sistema de flujo descendente. La temperatura del reactor se controla preferiblemente con una camisa o tuberías para intercambio de calor dispuestas en el interior, tal como se lleva a cabo habitualmente.

En la reacción de un alcohol con una amina primaria o secundaria en la presente invención, el número de circulaciones externas de la disolución de reacción por hora es de al menos 3/h, preferiblemente de al menos 4/h, más preferiblemente de al menos 5/h, desde el punto de vista de la supresión de las reacciones secundarias. Desde el punto de vista de la reducción de energía necesaria para la circulación, el número de circulaciones externas de la disolución de reacción por hora es preferiblemente de hasta 200/h, más preferiblemente de hasta 100/h.

El número de circulaciones externas de la disolución de reacción por hora puede controlarse mediante la cantidad de las materias primas cargadas y el volumen de circulación de la bomba 3 para circulación externa en la figura 1. El número de circulaciones externas por hora puede cambiarse mediante el tiempo de reacción, por ejemplo aumentando el tiempo en una etapa inicial de la reacción y disminuyendo el tiempo en un etapa terminal de la

reacción.

Las condiciones en las que un alcohol se hace reaccionar con una amina primaria o secundaria varían dependiendo de los reactantes, el producto y el tipo del catalizador. Los reactantes pueden estar presentes en fase gaseosa o líquida. Cuando está presente una fase gaseosa en el sistema de reacción, se prefiere la reacción de los reactantes en una atmósfera de hidrógeno, nitrógeno y/o un gas noble para mantener la actividad catalítica. Cuando están presentes el alcohol y la amina primaria o secundaria en fases diferentes, respectivamente, en un sistema de reacción de dos fases gaseosa/líquida, se desea la promoción de la transferencia de materia entre las dos fases mediante burbujeo de gas en el líquido. La transferencia de materia también puede promoverse alimentando los reactantes en fase mixta gaseosa/líquida al sistema de reacción donde se forma una trayectoria de flujo delgada que tiene un diámetro de varios milímetros o menos desde el catalizador de tipo película.

La presión en el sistema es de manera deseable no superior significativamente a las presiones normales. Aunque la temperatura de reacción varía dependiendo del tipo del catalizador, la reacción se realiza preferiblemente a una temperatura de 150 a 300 °C. Se descarga desde el sistema de reacción el agua producida como subproducto en la reacción, mediante lo cual puede promoverse el avance de la reacción y puede mantenerse la actividad catalítica.

Según el procedimiento de la presente invención, puede obtenerse eficazmente una amina terciaria pretendida a partir de una amina primaria o secundaria y un alcohol como materias primas, con un alto rendimiento mediante un procedimiento sencillo que no requiere ninguna operación de mezclado especial, ni ninguna operación de separación del catalizador.

Ejemplos

La presente invención se describe con más detalle con referencia a los ejemplos a continuación. Los ejemplos son meramente ilustrativos de la presente invención y no pretenden limitar la presente invención.

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

Se preparó un catalizador de tipo película A en el que se fijó un catalizador en polvo usando resina fenólica como aglutinante, tal como sigue.

Se cargó un matraz que tenía un volumen de un litro con zeolita sintética y luego con una disolución preparada disolviendo nitrato de cobre, nitrato de níquel y cloruro de rutenio en agua de manera que $\text{Cu:Ni:Ru} = 4:1:0,01$ en la proporción molar de átomos metálicos, y luego se calentó la mezcla con agitación. A 90 °C, se añadió por goteo gradualmente una disolución acuosa de carbonato de sodio al 10 % a la misma a la vez que se controlaba el pH a de 9 a 10. Tras 1 hora de envejecimiento, se retiraron mediante filtración los precipitados, se lavaron con agua, luego se secaron a 80 °C durante 10 horas y se calcinaron a 600 °C durante 3 horas para dar un catalizador en polvo. El catalizador en polvo obtenido contenía los óxidos metálicos a una proporción del 50 % en peso y la zeolita sintética a una proporción del 50% en peso.

A 100 partes en peso del catalizador en polvo descrito anteriormente, se le añadió resina fenólica (PR-9480, fabricada por Sumitomo Bakelite Co., Ltd., contenido en componentes no volátiles: 58 %) como aglutinante de manera que el contenido en componentes no volátiles de la resina fenólica se convirtió en 47,7 partes en peso. Luego, se añadió 2-butanona como disolvente a los mismos, de manera que el contenido en sólidos (el catalizador en polvo y los componentes no volátiles en la resina fenólica) se convirtió en el 55 %. Se mezcló de manera preliminar la mezcla mediante un equipo Disper durante 10 minutos, luego se mezcló y se dispersó a 1500 rpm durante 70 minutos en un molino de cesta (SS-3, fabricado por ASADA IRON WORKS, Co., Ltd., cargado con 1900 g (800 ml) de perlas de titanio que tenían un diámetro de 1,4 mm) para formar un recubrimiento. Se usó una lámina de cobre (grosor de 40 μm , 6,5 cm x 410 cm x 1 hoja) como soporte, y se aplicó el recubrimiento mediante una recubridora de barra sobre ambos lados del soporte y se secó a 150 °C durante 30 segundos. Se corrugó la mitad de la muestra seca resultante en forma corrugada, se apiló de manera alterna con la muestra de catalizador plana restante, se devanaron juntos y se curaron a 150 °C durante 90 minutos, para fijar el catalizador de tipo película sobre ambos lados de la lámina de cobre. En la tabla 1 se muestran, respectivamente, el grosor del catalizador de tipo película resultante sobre un lado, excluyendo el grosor de la lámina de cobre, y la masa total del mismo excluyendo la lámina de cobre.

Ejemplo de producción 2: Producción de un catalizador de tipo película B

Se preparó un catalizador de tipo película B en el que se fijó un catalizador en polvo usando resina fenólica como aglutinante, tal como sigue.

Se añadió resina fenólica (PR-9480 con el 58% de componentes no volátiles, fabricada por Sumitomo Bakelite Co., Ltd.) como aglutinante a 100 partes en peso del catalizador en polvo preparado según el ejemplo de producción 1, de manera que el contenido de componentes no volátiles en la resina fenólica se convirtió en 47,7 partes en peso. Luego, se añadió 4-metil-2-pentanona como disolvente a los mismos de manera que el contenido en sólidos (el

5 catalizador en polvo y los componentes no volátiles en la resina fenólica) se convirtió en el 55 %. Se mezcló de
 10 manera preliminar la mezcla mediante un equipo Disper durante 10 minutos, luego se mezcló y se dispersó a
 15 1500 rpm durante 70 minutos en un molino de cesta (SS-3 fabricado por ASADA IRON WORKS, Co., Ltd., cargado
 20 con 800 ml (1900 g) de perlas de titania de 1,4 mm de diámetro) para formar un recubrimiento. Se usó una lámina de
 25 cobre (grosor de 40 μm , 0,3 m x 36 cm) como soporte, y se aplicó el recubrimiento mediante una recubridora de
 30 grabado sobre ambos lados del soporte y se secó a 150 °C durante 30 segundos. Se cortó el producto seco en 27
 35 cm x 429 cm x 16 hojas. Se corrugó la mitad de las muestras secas resultantes en forma corrugada y se apilaron de
 40 manera alterna con las muestras de catalizador planas restantes. Se cargaron en un apoyo cilíndrico para su uso en
 45 el reactor 1 de lecho fijo tubular redondo perpendicular mostrado en la figura 1. Luego se curaron a 150 °C durante
 50 90 minutos, para fijar el catalizador de tipo película sobre ambos lados de la lámina de cobre. En la tabla 1 se
 muestran, respectivamente, el grosor del catalizador de tipo película resultante sobre un lado, excluyendo el grosor
 de la lámina de cobre, y la masa total del mismo excluyendo la lámina de cobre.

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

20 Se preparó un catalizador de tipo película C en el que se fijó un catalizador en polvo usando resina fenólica como
 aglutinante, tal como sigue.

25 A 100 partes en peso del catalizador en polvo producido según el ejemplo de producción 1, se añadió resina fenólica
 (PR-9480, fabricada por Sumitomo Bakelite Co., Ltd., contenido en componentes no volátiles: 58 %) como
 30 aglutinante de manera que el contenido en componentes no volátiles de la resina fenólica se convirtió en 33,3 partes
 en peso. Luego, se añadió 4-metil-2-pentanona como disolvente a los mismos de manera que el contenido en
 35 sólidos (el catalizador en polvo y los componentes no volátiles en la resina fenólica) se convirtió en el 55 %. Se
 mezcló de manera preliminar la mezcla mediante un equipo Disper durante 10 minutos, luego se mezcló y se
 dispersó a 1500 rpm durante 70 minutos en un molino de cesta (SS-3 fabricado por ASADA IRON WORKS Co., Ltd.,
 40 cargado con 1900 g (800 ml) de perlas de titania que tenían un diámetro de 1,4 mm) para formar un recubrimiento.
 Se usó una lámina de cobre (grosor de 40 μm , 6,5 cm x 420 cm x 1 hoja) como soporte, y se aplicó el recubrimiento
 mediante una recubridora de barra sobre ambos lados del soporte y se secó a 150°C durante 30 segundos. Se
 corrugó la mitad de la muestra seca resultante en forma corrugada, se apiló de manera alterna con la muestra de
 45 catalizador plana restante, se devanaron juntos, y se curaron a 150 °C durante 90 minutos, para fijar el catalizador
 de tipo película sobre ambos lados de la lámina de cobre. En la tabla 1 se muestran, respectivamente, el grosor del
 catalizador de tipo película resultante sobre un lado, excluyendo el grosor de la lámina de cobre, y la masa total del
 mismo excluyendo la lámina de cobre.

50 En los ejemplos 1 a 4 a continuación, se produjo N-dodecil-N,N-dimetilamina (denominada a continuación en el
 presente documento "derivado DM") a partir de alcohol laurílico y dimetilamina como materias primas usando el
 aparato de reacción de flujo del tipo de lecho fijo mostrado en la figura 1. En los ejemplos a continuación, "%" indica
 "% en peso" a menos que se indique lo contrario.

40 Ejemplo 1

Se cargó el reactor 1 que tenía un diámetro interno de 29,5 mm con el catalizador de tipo película A obtenido en el
 ejemplo de producción 1. La parte cargada del catalizador de tipo película tenía un volumen de 0,27 l y se formó una
 45 pluralidad de trayectorias de flujo que tenían cada una un área de sección de aproximadamente 0,1 cm^2 que
 discurrían en la dirección axial del reactor 1, desde el catalizador de tipo película. Se introdujo 1,0 kg de alcohol
 laurílico (KALCOL 20 fabricado por Kao Corporation) en el tanque de compensación 2, y a la vez que se alimentaba
 un gas de hidrógeno a un caudal de 20 l/h en términos de volumen en condiciones estándar, se llevó a cabo 5,1
 veces/h una circulación de líquido entre el tanque de compensación 2 y el reactor 1. Puede determinarse el número
 50 de circulaciones de líquido a partir del volumen (V (l)) del alcohol de partida cargado y la cantidad (Q (l/h)) de
 circulación externa, mediante la siguiente ecuación (1):

$$\text{Número de circulaciones de líquido (número/h)} = Q/V \quad (1)$$

55 Mediante una conversión de 1,0 kg de alcohol de partida usando una densidad de 0,683 (g/cm^3) a 220 °C, se
 determinó que V = 1,46 (l) y se usó junto con Q = 7,5 (l/h) para determinar el número de circulaciones de líquido en
 el ejemplo 1, mediante la siguiente ecuación (1):

$$\text{Número de circulaciones de líquido} = 7,5/1,46 = 5,1 \text{ (veces/h)}$$

60 Se elevó la temperatura interna del reactor 1 hasta 220 °C, y luego se inició la reacción a 220 °C alimentando
 dimetilamina. Se reguló el volumen de alimentación de dimetilamina según el avance de la reacción, que era de
 79 g/h en tiempo de reacción promedio. Tras 5,9 horas desde el comienzo de la reacción, se puso fin a la
 alimentación de dimetilamina y se extrajo el volumen total del líquido en el interior del tanque de compensación 2 y
 del reactor 1. Se analizó el líquido con cromatografía de gases. El resultado de la cuantificación mediante el método
 65 del porcentaje de área mostró el 1% de alcohol laurílico sin reaccionar, el 89,7% de derivado DM generado y el
 7,8 % de N,N-didodecil-N-metilamina (denominada a continuación en el presente documento derivado M2) que es

una amina terciaria producida como subproducto. No se detectó N,N,N-tridodecilamina.

Ejemplo 2

5 Se llevó a cabo el mismo funcionamiento que en el ejemplo 1 excepto porque se llevó a cabo 3,4 veces/h la circulación de líquido entre el tanque de compensación 2 y el reactor 1. Luego, se elevó la temperatura interna del reactor 1 hasta 220 °C y se inició la reacción alimentando dimetilamina. Se reguló el volumen de alimentación de dimetilamina según el avance de la reacción, que era de 86 g/h en tiempo de reacción promedio. Tras 6,2 horas desde el comienzo de la reacción, se puso fin a la alimentación de dimetilamina y se extrajo el volumen total del líquido en el interior del tanque de compensación 2 y del reactor 1. Se analizó el líquido mediante cromatografía de gases de la misma manera que en el ejemplo 1. El resultado mostró el 1 % de alcohol laurílico sin reaccionar, el 87,4 % de derivado DM generado y el 9,5 % de derivado M2 que es una amina terciaria producida como subproducto.

15 Ejemplo 3

Se cargó el reactor 1 que tenía un diámetro interno de 101 mm con el catalizador de tipo película B obtenido en el ejemplo de producción 2. La parte cargada del catalizador de tipo película tenía un volumen de 17,4 l y se formó una pluralidad de trayectorias de flujo que tenían cada una un área de sección de aproximadamente 0,1 cm² que discurrían en la dirección axial del reactor 1, desde el catalizador de tipo película. Se introdujeron 46,1 kg de alcohol laurílico (KALCOL 20 fabricado por Kao Corporation) en el tanque de compensación 2, y a la vez que se alimentaba un gas de hidrógeno a un caudal de 922 l/h en términos de volumen en condiciones estándar, se llevó a cabo 10,2 veces/h una circulación del líquido entre el tanque de compensación 2 y el reactor 1. Se elevó la temperatura interna del reactor 1 hasta 220 °C, y luego se inició la reacción a 220 °C alimentando dimetilamina. Se reguló el volumen de alimentación de dimetilamina según el avance de la reacción. Tras 3,8 horas desde el comienzo de la reacción, se puso fin a la alimentación de dimetilamina y se extrajo el volumen total del líquido en el interior del tanque de compensación 2 y del reactor 1. Se analizó el líquido mediante cromatografía de gases. El resultado de la cuantificación mediante el método del porcentaje de área mostró el 1 % de alcohol laurílico sin reaccionar, el 90,4 % de derivado DM generado y el 7,4 % de derivado M2 que es una amina terciaria producida como subproducto. No se detectó N,N,N-tridodecilamina.

Ejemplo 4

35 Se llevó a cabo el mismo funcionamiento que en el ejemplo 3 excepto porque se llevó a cabo 3,4 veces/h la circulación de líquido entre el tanque de compensación 2 y el reactor 1. Luego, se elevó la temperatura interna del reactor 1 hasta 220 °C y se inició la reacción alimentando dimetilamina. Se reguló el volumen de alimentación de dimetilamina según el avance de la reacción. Tras 3,8 horas desde el comienzo de la reacción, se puso fin a la alimentación de dimetilamina y se extrajo el volumen total del líquido en el interior del tanque de compensación 2 y del reactor 1. Se analizó el líquido mediante cromatografía de gases de la misma manera que en el ejemplo 3. El resultado mostró el 1 % de alcohol laurílico sin reaccionar, el 89,9% de derivado DM generado y el 8,2 % de derivado M2 que es una amina terciaria producida como subproducto.

45 En el ejemplo 5 a continuación, se produjo N,N-didecil-N-metilamina (denominada derivado M2 a continuación en el presente documento) a partir de alcohol n-decilico y monometilamina como materias primas usando el aparato de reacción de flujo del tipo de lecho fijo mostrado en la figura 1. En el ejemplo a continuación, “%” indica “% en peso” a menos que se indique de otro modo.

Ejemplo 5

50 Se cargó el reactor que tenía un diámetro interno de 29,5 mm con el catalizador de tipo película C obtenido en el ejemplo de producción 3. La parte cargada del catalizador de tipo película tenía un volumen de 0,27 l, y se formó una pluralidad de trayectorias de flujo que tenían cada una un área de sección de aproximadamente 0,1 cm² que discurrían en la dirección axial del reactor 1, desde el catalizador de tipo película. Se introdujeron 0,6 kg de alcohol n-decilico (KALCOL 10 fabricado por Kao Corporation) en el tanque de compensación 2, y a la vez que se alimentaba un gas de hidrógeno a un caudal de 12 l/h en términos de volumen en condiciones estándar, se llevó a cabo 8,8 veces/h una circulación del líquido entre el tanque de compensación 2 y el reactor 1.

Se elevó la temperatura interna del reactor 1 hasta 180 °C, y luego se inició la reacción a 185 °C alimentando monometilamina. Se reguló el volumen de alimentación de monometilamina según el avance de la reacción, que era de 18 g/h en tiempo de reacción promedio. Tras 4,5 horas desde el comienzo de la reacción, se puso fin a la alimentación de monometilamina y se extrajo el volumen total del líquido en el interior del tanque de compensación 2 y del reactor 1. Se analizó el líquido mediante cromatografía de gases. El resultado de la cuantificación mediante el método del porcentaje de área mostró el 0,3 % de alcohol n-decilico sin reaccionar, el 93,6% de derivado M2 generado, el 0,7 % de N-decil-N,N-dimetilamina (denominada a continuación en el presente documento derivado DM) que es una amina terciaria producida como subproducto y el 1,2 % de N,N,N-tridodecilamina (denominada a continuación en el presente documento derivado T).

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Catalizador de tipo película					
Clase	Catalizador A		Catalizador B		Catalizador C
Grosor	4,9		5,4		32
Cantidad de catalizador (g de catalizador de tipo película)	5,0		384		21
Area de película (m ² de película)	0,53		37		0,55
Reactor					
Volumen de la parte cargada con el catalizador de tipo película (l)	0,27	0,27	17,4	17,4	0,27
Diámetro interno (mm)	29,5	29,5	101	101	29,5
Alcohol de partida (kg de alcohol)	1,0	Alcohol laurílico	46,1	46,1	Alcohol decílico
Caudal de circulación externa (l/h)	7,5	5,0	692	231	7,5
Número de circulaciones externas (veces/h)	5,1	3,4	10,2	3,4	8,8
Temperatura en el reactor (°C)	220	220	220	220	185
Caudal de hidrógeno (ln/h)	20	20	922	922	12
Caudal de dimetilamina (g/h)	79	86	3500	3500	--
Caudal de monometilamina (g/h)	--	--	--	--	18
Tiempo (h)	5,9	6,2	3,8	3,8	4,5
Resultado de la reacción					
Derivado DM ³ (% en peso)	89,7	87,4	90,4	89,9	0,7
Derivado M2 ⁴ (% en peso)	7,8	9,5	7,4	8,2	93,6
Derivado T ⁵ (% en peso)	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2

*1: Grosor de la capa de catalizador excluyendo la lámina de cobre

*3: N-alkuil-N,N-dimetilamina

*2: Cantidad del catalizador de película excluyendo la lámina de cobre

*4: N,N-dialquil-N-metilamina

*5: N,N,N-trialquilamina

(El alquilo en los ejemplos 1 a 4 es dodecilo y el alquilo en el ejemplo 5 es decilo.)

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de producción de una amina terciaria a partir de un alcohol y una amina primaria o secundaria, que comprende realizar la reacción a la vez que se hace circular una disolución de reacción al menos 3 veces/hora en un reactor cargado con un catalizador de tipo película que tiene un grosor de 1 a 100 μm , estando el reactor previsto en una línea de circulación externa auxiliar a un tanque de compensación.
- 10 2. Procedimiento de producción de una amina terciaria según la reivindicación 1, en el que el catalizador de tipo película tiene un grosor de 1 a 50 μm .
3. Procedimiento de producción de una amina terciaria según la reivindicación 1 ó 2, en el que el reactor es un reactor de flujo tubular.
- 15 4. Procedimiento de producción de una amina terciaria según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el alcohol es un alcohol alifático, saturado o insaturado, lineal o ramificado, que tiene de 8 a 36 átomos de carbono.
- 20 5. Procedimiento de producción de una amina terciaria según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la amina primaria o secundaria es una amina primaria o secundaria alifática.

FIG. 1

