

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 590 457**

51 Int. Cl.:

C07C 213/02 (2006.01)

C07C 215/08 (2006.01)

C07C 227/08 (2006.01)

C07C 229/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.11.2009 PCT/EP2009/064438**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2010 WO10052181**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2009 E 09744155 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016 EP 2352719**

54 Título: **Procedimiento para la producción de 3-aminopropano-1-oles N,N-sustituídos**

30 Prioridad:

05.11.2008 EP 08168371

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

22.11.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**WIGBERS, CHRISTOF WILHELM;
MELDER, JOHANN-PETER y
ERNST, MARTIN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 590 457 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 de 3-aminopropano-1-oles N,N-sustituídos

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la producción de 3-aminopropano-1-oles N, N-sustituídos.

5 La producción de 3-aminopropano-1-oles N,N-sustituídos se muestra revelada por ejemplo en el registro europeo de patentes EP-A1-0673918. Los 3-aminopropano-1-oles N,N-sustituídos se obtienen mediante reacción de etilencianhidrina y aminas secundarias en un catalizador de paladio a altas temperaturas y presiones. La EP-A2-0869113 muestra la producción de 3-aminopropano-1-oles N,N-sustituídos a partir de etilencianhidrina y aminas secundarias, como dimetilamina, donde la reacción se efectúa a temperaturas de 50 a 250°C, una presión de 5 a 10
10 350 bar en presencia de un catalizador conteniendo paladio. El catalizador de soporte empleado contiene del 0,1 al 10% en peso de paladio, relativo al peso total del catalizador, y por lo menos otro metal seleccionado de los grupos IB y VIII del sistema periódico, cerio y lantano.

El objeto de la presente invención consiste en la provisión de un procedimiento para la producción de 3-aminopropano-1-oles N,N-sustituídos a partir de acroleína. Particularmente es objeto de la presente invención
15 proporcionar una nueva ruta de producción para 3-aminopropano-1-oles N,N-sustituídos industrialmente significativos, como N,N-dimetil-3-aminopropan-1-ol (DMAPOL), en el que se empleen materias primas obtenibles a base de materias primas renovables. La acroleína puede producirse, por ejemplo, mediante deshidratación de glicerina, que puede originarse de nuevo como producto secundario de la saponificación de grasas y/o producción de biodiesel. El empleo de recursos renovables en la producción de estos productos puede contribuir a una
20 protección de los recursos petroquímicos usados habitualmente. Además, debería proporcionarse un procedimiento para la fabricación de 3-aminopropano-1-oles N,N-sustituídos, en el que se formen 3-aminopropano-1-oles N,N-sustituídos en mayores rendimiento y selectividad, que además sea industrialmente sencillo de manipular y tenga una elevada economía en su procedimiento.

La reacción de acroleína con aminas secundarias se describió ya en la DE-A-4232424 y por Fench et al. (H. D. Fench, E. A. Peterson y S. A. Ballard, J. Am. Chem. Soc., 74, 2016 (1952)). En la DE-A-4232424 se obtiene a partir
25 de 2-alquenes y aminas secundarias las correspondientes aminas N,N,N',N'-sustituídas insaturadas, que pueden hidratar en una reacción secundaria para dar las aminas saturadas. No existe ningún indicio de que mediante reacción de acroleína con aminas secundarias y posterior hidrogenación puedan obtenerse 3-aminopropano-1-oles N,N-sustituídos con alta selectividad.

Fench et al. (H. D. Fench, E. A. Peterson y S. A. Ballard, J. Am. Chem. Soc., 74, 2016 (1952)) describen la reacción
30 de acroleína y/o metacroleína con aminas primarias o secundarias. Las 1,3-propendiaminas N,N'-sustituídas - y/o 1,3-propendiaminas N,N,N', N'-sustituídas así obtenidas se hidrogenan conforme a la revelación en una siguiente etapa para dar las correspondientes 1,3-propanodiaminas N,N'-sustituídas y/o N,N,N', N'-sustituídas saturadas o se calientan junto con otras aminas, de forma que se verifique un intercambio de aminas. Se describe que el
35 intercambio de aminas e hidrogenación pueden realizarse también simultáneamente en presencia de un catalizador de níquel de Raney®. Así se obtuvo una mezcla de isopropilpropilamina y N-isopropil-1,3-propanodiamina en dos etapas, donde en la primera etapa se transformó primero acroleína y isopropilamina y en una segunda etapa se hidrogenó la mezcla de reacción obtenida tras la extracción de amina excedente y disolvente con amoniaco en presencia de níquel de Raney® a una temperatura de 105°C. no se encuentra ningún indicio de que se puedan
40 formar 3-aminopropano-1-ole N,N-sustituídos con alta selectividad. Sorprendentemente se ha descubierto que mediante una selección y combinación selectivas de parámetros procedimentales pueden formarse 3-aminopropano-1-oles N,N-sustituídos con alta selectividad a partir de acroleína y aminas secundarias.

Conforme a la invención, el objeto se resolvió mediante un procedimiento para la producción de 3-aminopropano-1-oles N,N-sustituídos mediante

45 a) Reacción de amina secundaria con acroleína a una temperatura de (-50) a 100°C y una presión de 0,01 a 300 bar, y

b) Reacción de la mezcla de reacción obtenida en la etapa a) con hidrógeno y amoniaco en presencia de un catalizador de hidrogenación a una presión de 1 a 400 bar,

50 caracterizado porque en la etapa a) la relación molar de amina secundaria a acroleína asciende a 1:1 o más y la temperatura en la etapa b) se encuentra en el rango de 20 a 70°C y porque la etapa b) se realiza en presencia de agua, donde la relación molar de agua a acroleína empleada se encuentra en el rango de 0,01:1 a 2:1.

En la primera etapa a) del procedimiento conforme a la invención se transforma acroleína con amina secundaria.

La acroleína utilizada en la reacción se obtiene habitualmente mediante oxidación de propeno o mediante deshidratación de glicerina.

5 Habitualmente se elabora acroleína mediante oxidación de propeno. Una panorámica sobre la producción de acroleína mediante oxidación de propeno se encuentra por ejemplo en Ullmann (Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, Acrolein and Methacrolein, capítulo 3.1 "Acrolein by Propene Oxidation", Editorial Wiley-VCH, Electronic Edition, 2007).

10 En un modo de operación preferente se utiliza sin embargo acroleína, obtenida mediante deshidratación de glicerina. La producción de acroleína mediante deshidratación a partir de glicerina se muestra, por ejemplo, en la WO-A2-2006087083, la EP-B1-598228, la WOA1-2007090990, la US 5,079,266, la US 2,558,520 o en Chai et al. (S. H. Chai, H. P. Wang, Y. Lang, B. Q. Xu, Journal of Catalysis, 250 (2), 342-349 (2007)).

La glicerina se origina habitualmente como subproducto en la transformación de grasas y aceites en ácidos grasos (saponificación de grasas) o ésteres metílicos de ácido graso (biodiesel). La producción de glicerina a partir de grasas y aceites se describe, por ejemplo, en Ullmann (Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, Glycerol, capítulo 4.1 "Glycerol from Fat and Oils", Editorial Wiley-VCH, Electronic Edition, 2007).

15 La glicerina puede producirse también partiendo del producto de partida petroquímico propeno. Una visión general acerca de la síntesis de glicerina a partir de propeno se lleva a cabo asimismo en Ullmann (Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, "Glycerol", capítulo 4.1 "Synthesis from Propene", Editorial Wiley-VCH, Electronic Edition, 2007).

20 Para el procedimiento conforme a la invención es generalmente insignificante por qué vía de producción se ha obtenido la glicerina. Tanto la glicerina de base vegetal, animal o petroquímica es apropiada como material de partida para el procedimiento conforme a la invención.

25 En un modo de operación totalmente preferente se utiliza glicerina a base de materias primas renovables como producto de partida en la producción de acroleína, por ejemplo, glicerina originada como subproducto de la saponificación de grasas y/o producción de biodiesel. Este modo de operación particular ofrece la ventaja de que los aminoalcoholes de importancia industrial, como DMAPO, pueden obtenerse a partir de recursos renovables. El empleo de recursos renovables en la producción de estos productos puede contribuir a una protección de los recursos petroquímicos usados habitualmente.

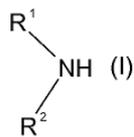
30 Preferentemente se emplea en el procedimiento conforme a la invención acroleína con un contenido en acroleína de por lo menos un 95%, preferentemente por lo menos un 98% y de manera especialmente preferente de por lo menos un 99%.

Otras aminas secundarias a partir de materia prima se usan en el procedimiento conforme a la invención.

Como amina secundaria se pueden utilizar aminas secundarias alifáticas, cicloalifáticas o cíclicas.

Como amina secundaria cíclica puede emplearse, por ejemplo, pirrolidina, imidazol, piperidina, morfolina o piperazina.

35 Preferentemente se utilizan aminas secundarias de la Fórmula (I)



donde los radicales R^1 y R^2 tienen el siguiente significado:

R^1 y R^2 son simultáneamente o independientemente unos de otros un radical hidrocarburo lineal o ramificado o cíclico con de 1 y/o 3 a 20 átomos de C, donde el radical carbono puede ser mono- o poli-insaturado.

40 R^1 y/o R^2 pueden tener, por ejemplo, el siguiente significado:

C_1 - C_6 -alquil: por ejemplo metil, etil, n-propil, 1-metiletil, n-butil, 1-metilpropil, 2-metilpropil, 1,1-dimetiletil n-pentil, 1-metilbutil, 2-metilbutil, 3-metilbutil, 2,2-dimetilpropil, 1-etilpropil, n-hexil, 1,1-dimetilpropil, 1,2-dimetilpropil, 1-

metilpentil, 2-metilpentil, 3-metilpentil, 4-metilpentil, 1,1-dimetilbutil, 1,2-dimetilbutil, 1,3-dimetilbutil, 2,2-dimetilbutil, 2,3-dimetilbutil, 3,3-dimetilbutil, 1-etilbutil, 2-etilbutil, 1,1,2-trimetilpropil, 1-etil-1-metilpropil o 1-etil-3-metilpropil;

5 C₁-C₁₂-alquil: por ejemplo C₁-C₆ -alquil, como se indica anteriormente, así como heptil, 2-metilhexil, 3-metilhexil, 2,2-dimetilpentil, 2,3-dimetilpentil, 2,4-dimetilpentil, 3,3-dimetilpentil, 2,2-dimetil-3-metilbutil, octil, 2-metilheptil, 3-metilheptil, 4-metilheptil, 2,2-dimetilhexil, 2,3-dimetilhexil, 2,4-dimetilhexil, 3,3-dimetilhexil, 2,2-dimetil-3-metilpentil, 2-metil-3,3-dimetilpentil, 2,3,4-trimetilpentil y 2,2,3,3-tetrametilbutil, 1-nonil, 1-decil, 1-undecil o 1-dodecil;

C₁-C₂₀-alquil: por ejemplo, C₁-C₁₂-alquil, como se indica anteriormente, así como 1-tridecil, 1-tetradecil, 1-pentadecil, 1-hexadecil, 1-heptadecil, 1-octadecil, nonadecil o eicosil;

C₃- a C₈ -cicloalquil: por ejemplo, ciclopropil, ciclobutil, ciclopentil, ciclohexil o ciclooctil;

10 C₃- a C₁₂-cicloalquil: C₃- a C₈ -cicloalquil, como se indica anteriormente, así como ciclododecil;

C₂-C₆ -alquenil: por ejemplo, etenil, propenil, butenil, pentenil o hexenil;

C₂-C₂₀-alquenil: por ejemplo, C₂-C₆ -alquenil como se indica anteriormente, así como heptenil, octenil, nonenil o decenil;

C₃-C₆ -cicloalquenil: por ejemplo, ciclopropenil, ciclobutenil, ciclopentenil, o ciclohexenil;

15 aril: carbociclo aromático mono- a trinucleares con de 6 a 14 miembros de anillo, como por ejemplo *fenil*, *naftil* o *antracencil*;

heteroaril: por ejemplo, tienil, furil, pirazolil, imidazolil, tiazolil y oxazolil; o

C₇-C₁₂ -aralquil como por ejemplo fenilmetil, 1-feniletil 2-feniletil, 1-fenilpropil, 2-fenilpropil o 3-fenilpropil.

20 Los radicales R¹ y R² pueden estar en cada caso sustituidos, donde los sustituyentes pueden variar en un amplio rango.

R¹ y R² son preferentemente, al mismo tiempo o independientemente unos de otros, un radical hidrocarburo lineal o ramificado con de 1 y/o 3 a 20 átomos de C, donde el radical hidrocarburo es saturado.

25 Si se emplean aminas secundarias de la Fórmula (I), cuyos sustituyentes R¹ y/o R² contienen enlaces insaturados, puede suceder también una hidrogenación de estos sustituyentes. Preferentemente se utilizan dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, di-isopropilamina, isopropiletilamina, di-n-butilamina, di-s-butilamina o di-ciclohexilamina como aminas secundarias en el procedimiento. De manera especialmente preferente se emplean dimetilamina o dietilamina, de manera particularmente preferente dimetilamina, en la reacción.

30 La relación molar de acroleína a amina secundaria asciende conforme a la invención a 1:1 o más. Generalmente se encuentra la relación molar de amina secundaria a acroleína en el rango de 1,4:1 a 200:1, preferentemente de 1,8:1 a 100:1, de manera especialmente preferente de 2:1 a 50:1, de manera particularmente preferentemente de 2:1 a 10:1 y de manera totalmente preferente de 2:1 a 5:1.

La reacción de acroleína con amina secundaria puede realizarse sin catalizador o en presencia de un catalizador.

35 Como catalizadores entran en consideración por ejemplo los ácidos de Brönstedt o Lewis sólidos, tal y como se describen por ejemplo en la EP-A1-449089 (pág. 2, columna 2, líneas 11-20) y en el artículo de Tanabe et al. (K. Tanabe, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 51, 1989, pág. 1 sigs.). Para ejemplificar se citan aquí los catalizadores de óxido metálico ácidos, como óxido de aluminio, dióxido de titanio, dióxido de circonio y dióxido de silicio. Además, entran en consideración los intercambiadores iónicos inorgánicos u orgánicos cargados con iones amonio, como las zeolitas o copolímeros sulfonados de estireno y divinilbenceno (por ejemplo, de las marcas Lewatit® del fabricante Lanxess, Amberlite® del fabricante Rohm & Haas) o intercambiadores iónicos a base de siloxano (por ejemplo, de la marca Deloxan® del fabricante Degussa).

45 La reacción de acroleína con amina secundaria puede realizarse en presencia de un disolvente, por ejemplo, en éter, como metiltertbutiléter, etiltertbutiléter o tetrahidrofurano (THF); alcoholes, como metanol, etanol o isopropanol; hidrocarburos, como hexano o heptano o cortes de refinado; compuestos aromáticos, como tolueno; amidas, como dimetilformamida o dimetilacetamida o lactamas, como N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, N-metilcaprolactama o N-etilcaprolactama. Como disolvente entran también en consideración mezclas apropiadas de los disolventes anteriormente especificados. Un disolvente preferido es THF. El disolvente puede emplearse en una proporción del 5

al 95% en peso, preferentemente del 20 al 70 %, de manera especialmente preferente del 30 al 60 %, en cada caso relativo al peso total de la mezcla de reacción, donde el peso total de la mezcla de reacción procede de la suma de las masas de los materiales de partida y disolvente usados en el procedimiento. Preferentemente se realiza la reacción de acroleína con amina secundaria sin una adición de disolvente.

5 La acroleína se transforma con amina secundaria a una temperatura de (-50) a 100°C, preferentemente de (-20) a 70°C, de manera especialmente preferente de (-10) a 40°C, y presiones de 0,01 a 300 bar, preferentemente de 0,1 a 200, de manera especialmente preferente de 1 a 200 bar, de manera totalmente preferente a presión normal (presión atmosférica). En el caso de las aminas secundarias gaseosas, como dimetilamina, la reacción se emprende preferentemente a presiones de 5 a 400 bar, de manera especialmente preferente de 10 a 300 bar, particularmente de 15 a 200.

La reacción de acroleína con amina secundaria puede realizarse de manera o bien discontinua o continua.

15 La reacción discontinua de acroleína con amina secundaria puede verificarse por ejemplo en una autoclave de agitación, una columna de burbujas o un reactor de bucle, como quizás un reactor de bucle y chorro. En la reacción discontinua de acroleína con amina secundaria se precarga habitualmente amina secundaria y/o una suspensión de amina secundaria y catalizador y dado el caso disolvente en el reactor. Para garantizar un alto rendimiento y alta selectividad, se mezcla habitualmente bien la suspensión de amina secundaria y catalizador con acroleína, por ejemplo, mediante un mezclador de turbinas en una autoclave. El material catalizador suspendido puede introducirse y separarse de nuevo con ayuda de técnicas habituales (sedimentación, centrifugación, filtración de torta, filtración de flujo transversal). El catalizador puede utilizarse una o varias veces. Si la reacción de acroleína con amina secundaria se lleva a cabo en presencia de un catalizador, la concentración de catalizador asciende más favorablemente a del 0,1 al 50 % en peso, preferentemente del 0,5 al 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 al 30 % en peso, particularmente del 5 al 20 % en peso, en cada caso relativo al peso total de la suspensión consistente en amina secundaria y catalizador. El tamaño medio de partícula de catalizador se encuentra favorablemente en el rango de 0,001 a 1 mm, preferentemente en el rango de 0,005 a 0,5 mm, particularmente de 0,01 a 0,25 mm.

20 La reacción de acroleína con amina secundaria se realiza preferentemente de forma continua, habitualmente en recipientes de presión o cascadas de recipientes de presión. Preferentemente se conduce acroleína y amina secundaria a través de un reactor tubular, en el que el catalizador se dispone en forma de un lecho fijo. Generalmente se mezclan bien la acroleína y la amina secundaria antes del comienzo en el recipiente de presión. La mezcla puede realizarse por ejemplo antes del comienzo empleando mezcladores estáticos. En el recipiente de presión se pueden introducir también estructuras o elementos de mezclado, que mejoran la mezcla de acroleína y amina secundaria. Un mezclado puede realizarse dado el caso también por medio de mezcladores incorporados o mediante bombeo de la mezcla de reacción. Preferentemente se ajusta en la reacción continua de acroleína con amina secundaria una carga de catalizador de 0,01 a 10, preferentemente de 0,05 a 7, de manera especialmente preferente de 0,1 a 5 kg de acroleína por kg de catalizador y hora.

35 La mezcla de reacción obtenida en la etapa a) contiene habitualmente 1,3-propendiamina N,N,N', N'-sustituída.

La mezcla de reacción obtenida en la etapa a) puede recuperarse antes del empleo en la etapa b), para concentrar la 1,3-propendiamina N,N,N', N'-sustituída, por ejemplo, mediante destilación o rectificación.

40 La mezcla de reacción obtenida en la etapa a) se emplea sin embargo preferentemente antes del empleo en la etapa b) sin purificación o procesamiento adicionales.

En la etapa b) se transforma la mezcla de reacción obtenida en la etapa a) con hidrógeno y amoníaco en presencia de un catalizador de hidrogenación.

45 En el procedimiento conforme a la invención se utiliza hidrógeno. El hidrógeno se utiliza generalmente técnicamente puro. El hidrógeno puede emplearse también en forma de un gas conteniendo hidrógeno, es decir en mezclas con otros gases inertes, como nitrógeno, helio, neón, argón o dióxido de carbono. Como gases conteniendo hidrógeno se pueden utilizar por ejemplo gases de escape de reformador, gases de refinería, etc., cuando y mientras estos gases no contengan ningún veneno de contacto para los catalizadores de hidrogenación usados, como por ejemplo, CO. Preferentemente se utiliza sin embargo hidrógeno puro y/o esencialmente puro en el procedimiento, por ejemplo hidrógeno con un contenido de más del 99 % en peso de hidrógeno, preferentemente más del 99,9 % en peso de hidrógeno, de manera especialmente preferente más del 99,99 % en peso de hidrógeno, particularmente más del 99,999 % en peso de hidrógeno.

50 En el procedimiento conforme a la invención se utiliza, además, amoníaco. Como amoníaco puede emplearse amoníaco comercial convencional, por ejemplo, amoníaco con un contenido de más del 98 % en peso de amoníaco, preferentemente más del 99 % en peso de amoníaco, preferentemente más del 99,5 % en peso, particularmente

más del 99,9 % en peso de amoniaco. La relación molar del amoniaco usado en la etapa b) a la acroleína empleada en la etapa a) asciende preferentemente a de 1:1 a 1000:1, preferentemente de 2:1 a 100:1, de manera especialmente preferente de 4:1 a 50:1

La reacción se emprende en presencia de agua. La proporción de agua se selecciona de forma que la relación molar de agua a acroleína empleada en la etapa a) se encuentre en el rango de 0,01:1 a 2:1, preferentemente en el rango de 0,1:1 a 1,8:1, de manera especialmente preferente de 0,3:1 a 1,7:1, de manera particularmente preferente de 0,4:1 a 1,6:1. El agua y la mezcla de reacción obtenida en la etapa a) se pueden introducir en conjunto en la etapa b), por ejemplo, como corriente premezclada de reactandos, o por separado. En el caso de una adición por separado, se pueden agregar el agua y la mezcla de reacción obtenida en la etapa a) bien simultáneamente, en diferido o sucesivamente en la etapa b). Es también posible que la adición de agua se realice ya antes de la ejecución de la etapa a) y ya esté presente en la etapa a), pues la presencia de agua no afecta considerablemente a la etapa a). Preferentemente se agrega el agua, sin embargo, sólo antes del inicio de la etapa b). El procedimiento conforme a la invención se efectúa en presencia de un catalizador de hidrogenación. El catalizador de hidrogenación empleado en el procedimiento conforme a la invención contiene uno o varios metales de los grupos 8 y/o 9 y/o 10 y/o 11 de la tabla periódica de los elementos (tabla periódica en la redacción de la IUPAC del 22.06.2007, http://www.iupac.org/reports/periodic_table/IUPAC_Periodic_Table-22Jun07b.pdf). Ejemplos de estos metales son Cu, Co, Ni y/o Fe, así como también metales nobles como Rh, Ir, Ru, Pt, Pd, así como Re. El catalizador de hidrogenación puede emplearse en el procedimiento en forma metálica, por ejemplo, en forma de redes metálicas o retículas o en forma de catalizadores en esponja o esqueleto según Raney.

En un modo de operación preferente, los metales se emplean en forma de catalizadores en esponja o esqueleto según Raney en el procedimiento conforme a la invención. De manera especialmente preferente se usan catalizadores de níquel y/o cobalto según Raney. La producción de catalizadores de níquel y/o cobalto según Raney se lleva a cabo habitualmente mediante tratamiento de una aleación de aluminio-níquel y/o de aluminio-cobalto con hidróxido sódico concentrado, donde se empobrece el aluminio y surge una esponja metálica de níquel y/o cobalto. La producción de catalizadores según Raney se describe por ejemplo en Handbook of Heterogeneous Catalysis (M. S. Waenright en G. Ertl, H. Knözenger, J. Weitkamp (eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, Germany 1997, pág 64 y sigs.). Estos catalizadores se comercializan por ejemplo como catalizadores Raney® del fabricante Grace o como catalizadores Sponge Metal® del fabricante Johnson Matthey. En un modo de operación preferente se utilizan catalizadores de cobalto según Raney en el procedimiento conforme a la invención. la proporción molar de átomos de cobalto relativa a la suma de todos los átomos metálicos en el catalizador de hidrogenación utilizado, empleado en el procedimiento en forma metálica, asciende preferentemente al 50% molar y más, de manera especialmente preferente al 75% molar, de manera totalmente preferente al 90% molar y más, de manera particularmente preferente al 99% molar y más. La composición del catalizador de hidrogenación, empleado en forma metálica, puede medirse por medio de espectrometría de absorción atómica (AAS), espectrometría de emisión atómica (AES), análisis de fluorescencia por rayos X (RFA) o ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry).

Los catalizadores de hidrogenación que se pueden emplear en el procedimiento conforme a la invención se pueden producir también mediante reducción de los llamados precursores de catalizador.

El precursor de catalizador contiene una masa activa que contiene uno o varios componentes catalíticamente activos y opcionalmente un material de soporte. Los componentes catalíticamente activos son compuestos conteniendo oxígeno de los metales de los grupos 8 y/o 9 y/o 10 y/o 11 de la tabla periódica de los elementos (tabla periódica en la redacción de la IUPAC del 22.06.2007). Ejemplos de estos metales son Cu, Co, Ni y/o Fe, así como también metales nobles como Rh, Ir, Ru, Pt, Pd, así como Re, que existen como compuestos conteniendo oxígeno - por ejemplo, óxidos y/o hidróxidos metálicos, como CoO, NiO, CuO o RuO(OH)_x. Son metales preferentes Cu, Co, Ni y/o Fe, así como también metales nobles como Rh, Ir, Ru, Pt, así como Pd. Son metales totalmente preferentes Cu, Ni y/o Co. En un modo de operación especialmente preferente, el precursor de catalizador del catalizador de hidrogenación contiene compuestos conteniendo oxígeno del cobalto como componente catalíticamente activo, por ejemplo, como CoO y/o como óxido mixto del cobalto, como LiCoO₂. Preferentemente contiene el precursor de catalizador del catalizador de hidrogenación CoO como componente catalíticamente activo. En este modo de operación preferido, el precursor de catalizador del catalizador de hidrogenación puede contener, además de compuestos conteniendo oxígeno del cobalto, otros componentes catalíticamente activos. La proporción molar de átomos de cobalto relativa a la suma de todos los átomos metálicos disponibles en los componentes catalíticamente activos utilizados asciende en este modo de operación preferido preferentemente al 10% molar o más, de manera especialmente preferente al 30% molar o más, de manera totalmente preferente al 50% molar y más, particularmente al 90% molar y más. La composición atómica de los componentes catalíticamente activos puede medirse por medio de espectrometría de absorción atómica (AAS), espectrometría de emisión atómica (AES), análisis de fluorescencia por rayos X (RFA) o ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry).

En el contexto de esta solicitud, el término componentes catalíticamente activos se usa para los compuestos metálicos conteniendo oxígeno antes indicado, aunque no debería implicar que estos compuestos conteniendo oxígeno sean de por sí catalíticamente activos. Los componentes catalíticamente activos presentan generalmente sólo tras la reducción efectuada una actividad catalítica en la reacción conforme a la invención.

- 5 La masa de la masa activa se define en el contexto de esta invención como la suma de la masa del material de soporte y la masa de los componentes catalíticamente activos.

Los precursores de catalizador usados en el procedimiento pueden contener, además de la masa activa, agentes de deformación, como grafito, ácido esteárico, ácido fosfórico u otros auxiliares de procesamiento.

- 10 Los precursores de catalizador usados en el procedimiento pueden contener además uno o varios elementos de dotación (etapa de oxidación 0) o sus compuestos inorgánicos u orgánicos, seleccionados de los grupos 1 a 14 de la tabla periódica. Ejemplos de estos elementos y/o sus compuestos son: metales de transición, como Mn y/o óxidos de manganeso, Re y/o óxidos de renio, Cr y/o óxidos de cromo, Mo y/o óxidos de molibdeno, W y/o óxidos de wolframio, Ta y/o óxidos de tántalo, Nb y/o óxidos de niobio u oxalato de niobio, V y/o óxidos de vanadio y/o vanadilpirofosfato, zinc y/o óxidos de zinc, plata y/o óxidos de plata, lantánidos, como Ce y/o CeO_2 o Pr y/o Pr_2O_3 ,
 15 óxidos metálicos alcalinos, como K_2O , carbonatos metálicos alcalinos, como Na_2CO_3 y K_2CO_3 , óxidos metálicos alcalino-térreos, como SrO, carbonatos metálicos alcalino-térreos, como MgCO_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , estaño u óxidos de estaño, anhídridos de ácido fosfórico y óxido de boro (B_2O_3).

- 20 En el procedimiento conforme a la invención, los precursores de catalizador se utilizan preferentemente en forma de precursores de catalizador, que consistan sólo en masa catalíticamente activa, en cada caso un auxiliar de deformación (como por ejemplo grafito o ácido esteárico), si el catalizador se utiliza como cuerpos moldeados y existen en cada caso uno o varios elementos de dotación, aunque por otra parte no contengan ninguna otra sustancia acompañante catalíticamente activa. En este contexto, el material de soporte se clasifica como perteneciente a la masa catalíticamente activa. Las composiciones indicadas a continuación adquieren la composición del precursor de catalizador tras su último tratamiento en caliente, que representa generalmente una
 25 calcinación, y antes de su reducción con hidrógeno. La proporción de la masa activa relativa a la masa total del precursor de catalizador asciende habitualmente al 50 % en peso o más, preferentemente al 70 % en peso o más, de manera especialmente preferente del 80 al 100 % en peso, de manera totalmente preferente del 90 al 99 % en peso, particularmente del 92 al 98 % en peso.

- 30 Los precursores de catalizador pueden producirse por procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante reacciones de precipitación (por ejemplo, precipitación mixta o deposición) o impregnación. En un modo de operación preferente se utilizan precursores de catalizador en el procedimiento conforme a la invención, elaborados por impregnación (imbibición) de materiales de soporte (precursor de catalizador imbibido). Los materiales de soporte, usado en la impregnación, se pueden emplear por ejemplo en forma de polvos o cuerpos moldeados, como cordones, pastillas, esferas o anillos. El material de soporte apropiado para reactores de lecho fluidizado se obtiene preferentemente
 35 mediante secado por atomizado. Como materiales de soporte entran en consideración por ejemplo carbono, como grafito, hollín y/o carbono activo, óxido de aluminio (gamma, delta, theta, alpha, kappa, chi o mezclas de ellos), dióxido de silicio, dióxido de zirconio, zeolitas, alumosilicatos o sus mezclas. La imbibición de los materiales de soporte antes indicados puede realizarse según los procedimientos corrientes (A. B. Stiles, Catalyst Manufacture - Laboratory and Commercial Preparations, Marcel Dekker, New York, 1983), por ejemplo, mediante aplicación de una
 40 disolución de sal metálica en una o varias etapas de imbibición. Como sales metálicas entran en consideración generalmente las sales metálicas hidrosolubles, como los nitratos, acetatos o cloruros de los componentes catalíticamente activos y/o de los elementos de dotación. La imbibición puede realizarse también con otros compuestos solubles apropiados de los correspondientes elementos. A continuación, generalmente se seca y calcina el material de soporte imbibido. El secado se lleva a cabo habitualmente a temperaturas de 80 a 200°C, preferentemente de 100 a 150°C. la calcinación se emprende generalmente a temperaturas de 300 a 800°C,
 45 preferentemente de 400 a 600°C, de manera especialmente preferente de 450 a 550°C. La imbibición puede realizarse también según el llamado "incipient wetness-methode", en el que el material de soporte se humedece, correspondientemente a su capacidad de absorción de agua, como máximo hasta la saturación con la disolución de imbibición. La imbibición puede realizarse sin embargo también en disolución excedente. En el caso de un proceso de imbibición multietapa es apropiado secar y dado el caso calcinar entre los pasos individuales de imbibición. La imbibición multietapa es favorable aplicarla entonces, cuando el material de soporte deba cargarse en mayor
 50 proporción con sales metálicas. Para la aplicación de varios componentes sobre el material de soporte, puede realizarse por ejemplo la imbibición simultáneamente con todas las sales metálicas o en cualquier secuencia de las sales metálicas individuales sucesivamente. Los precursores de catalizador obtenidos mediante impregnación
 55 contienen los componentes catalíticamente activos en forma de una mezcla de sus compuestos conteniendo oxígeno, es decir particularmente como óxidos, óxidos mixtos y/o hidróxidos. Los precursores de catalizador así elaborados se pueden almacenar como tales.

En otro modo de operación preferente se producen precursores de catalizador a través de una precipitación conjunta (precipitación mixta) de todos sus componentes. A tal efecto se mezcla generalmente una sal soluble de los

componentes catalíticamente activos y/o de los elementos de dotación y dado el caso un compuesto soluble de un material de soporte en un fluido al calor y con agitación tanto con un agente de precipitación, hasta que la precipitación sea completa. Como fluido se utiliza generalmente agua. Como sales solubles de los componentes catalíticamente activos entran en consideración habitualmente los correspondientes nitratos, sulfatos, acetatos o cloruros de los metales de los grupos 8 y/o 9 y/o 10 y/o 11 de la tabla periódica de los elementos (tabla periódica en la redacción de la IUPAC del 22.06.2007). Ejemplos de estos metales son Cu, Co, Ni y/o Fe, así como también metales nobles como Rh, Ir, Ru, Pt, así como Pd. Además, entran en consideración como sales solubles también los correspondientes compuestos de los elementos de dotación. Como compuestos hidrosolubles de un material de soporte se emplean generalmente compuestos hidrosolubles de Al, Zr, Si etc., por ejemplo, los nitratos, sulfatos, acetatos o cloruros hidrosolubles de estos elementos.

Los precursores de catalizador se pueden producir, además, mediante deposición. Se entiende por deposición un método de producción, en el que se suspende un material de soporte poco soluble o insoluble en un fluido y a continuación se añaden sales metálicas solubles de los correspondientes óxidos metálicos, que entonces se depositan mediante adición de un agente de precipitación sobre el soporte suspendido (por ejemplo, descritos en la EP-A2-1 106 600, pág. 4, y A. B. Stiles, Catalyst Manufacture, Marcel Dekker, Enc., 1983, pág. 15). Como materiales de soporte poco solubles y/o insolubles entran en consideración por ejemplo los compuestos de carbono, como grafito, hollín y/o carbono activo, óxido de aluminio (gamma, delta, theta, alpha, kappa, chi o mezclas de estos), dióxido de silicio, dióxido de zirconio, zeolitas, alumosilicatos o sus mezclas. El material de soporte existe normalmente como polvo o gravilla. Como fluido, en el que se suspende el material de soporte, se utiliza habitualmente agua.

Como sales metálicas solubles de los correspondientes componentes catalíticamente activos entran en consideración generalmente los correspondientes nitratos, sulfatos, acetatos o cloruros de los metales de los grupos 8 y/o 9 y/o 10 y/o 11 de la tabla periódica de los elementos (tabla periódica en la redacción de la IUPAC del 22.06.2007). Ejemplos de estos metales son Cu, Co, Ni y/o Fe y / o Sn, así como también metales nobles como Rh, Ir, Ru, Pt y Pd. Además, entran en consideración como sales solubles también los correspondientes compuestos de los elementos de dotación.

En las reacciones de precipitación (precipitación mixta y/o deposición), el tipo de sales metálicas solubles empleadas no es generalmente crítico. Como en estos procedimientos se depende particularmente de la hidrosolubilidad de las sales, es un criterio su buena hidrosolubilidad necesaria para la producción de estas disoluciones salinas relativamente muy concentradas. Se estima evidente que en la selección de las sales de los componentes individuales sólo se seleccionen sales con aquellos aniones, que no conlleven trastornos, es decir, no originen reacciones de precipitación no deseadas o no dificulten o eviten la precipitación mediante formación de complejos. Habitualmente, en las reacciones de precipitación, los compuestos solubles precipitan mediante adición de un agente de precipitación como sales básicas poco solubles o insolubles. Como agentes de precipitación se utilizan preferentemente soluciones alcalinas, particularmente bases minerales, como bases metálicas alcalinas. Ejemplos de agentes de precipitación son carbonato sódico, hidróxido sódico, carbonato potásico o hidróxido potásico. Como agentes de precipitación se pueden emplear también sales de amonio, por ejemplo, halogenuros, carbonato, hidróxido o carboxilatos amónicos. Las reacciones de precipitación se pueden realizar por ejemplo a temperaturas de 20 a 100 °C, especialmente de 30 a 90 °C, particularmente de 50 a 70 °C. Las precipitaciones obtenidas en las reacciones de precipitación son generalmente químicamente irregulares y contienen generalmente mezclas de los óxidos, hidratos de óxido, hidróxidos, carbonatos y/o hidrogenocarbonatos de los metales utilizados. Puede resultar favorable para la filtrabilidad de las precipitaciones, que se envejezcan, es decir que se dejen aún algún tiempo tras la precipitación, en cada caso en calor o en burbujeo con aire.

Las precipitaciones obtenidas según este procedimiento de precipitación se procesan habitualmente, lavándolas, secándolas, calcinándolas y acondicionándolas. Tras el lavado se secan las precipitaciones generalmente a de 80 a 200°C, preferentemente de 100 a 150°C y a continuación se calcinan. La calcinación se desarrolla generalmente a temperaturas entre 300 y 800°C, preferentemente de 400 a 600°C, particularmente de 450 a 550°C. tras la calcinación se acondicionan habitualmente los precursores de catalizador obtenidos mediante reacciones de precipitación.

El acondicionamiento puede realizarse por ejemplo ajustando el catalizador de precipitación mediante molienda a un determinado tamaño del grano. Tras la molienda puede mezclarse el precursor de catalizador obtenido mediante reacciones de precipitación con agentes de conformado auxiliares de conformado como grafito o ácido esteárico y tratarse para dar cuerpos moldeados. Procedimientos habituales de modelado se describen por ejemplo en Ullmann [Ullmann's Encyclopædia Electronic Release 2000, capítulo: "Catalysis and Catalysts", págs. 28-32] y por Ertl et al. [Ertl, Knözenger, Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, VCH Weinheim, 1997, pág. 98 y sigs.]. Como en las referencias indicadas, mediante el proceso de moldeado se pueden obtener cuerpos moldeados en cualquier forma espacial, por ejemplo, redondos, cuadrados, alargados o similares, por ejemplo, en forma de cordones, pastillas, granulado, esferas, cilindros o granos. Son procedimientos habituales de moldeado por ejemplo extrusión, tableteados, es decir prensado o peletizado mecánicos, es decir compactación mediante movimientos circulares y/o rotatorios. Tras el acondicionamiento y/o configuración se lleva a cabo generalmente una temperación. Las

temperaturas en la temperación corresponden habitualmente a las temperaturas en la calcinación. Los precursores de catalizador obtenidos mediante reacciones de precipitación contienen los componentes catalíticamente activos en forma de una mezcla de sus compuestos conteniendo oxígeno, es decir particularmente como óxidos, óxidos mixtos y/o hidróxidos. Los precursores de catalizador así elaborados se pueden almacenar como tales.

5 En un modo de operación preferente particular del procedimiento conforme a la invención, la masa activa del precursor de catalizador no contiene ningún material de soporte. Los catalizadores, que no contengan ningún material de soporte en la masa activa, se obtienen generalmente mediante precipitación mixta. La masa activa de los precursores de catalizador, que no contienen ningún material de soporte, contiene preferentemente uno o varios componentes activos seleccionados del grupo consistente en CoO, NiO, CuO, RuO(OH)_x y LiCoO₂. De manera
10 especialmente preferente, la masa activa de los precursores de catalizador, que no contienen ningún material de soporte, NiO y/o CoO, particularmente CoO. Estos precursores de catalizador son los catalizadores mostrados por ejemplo en el registro de patente con el número de registro PCT/EP2007/052013, que antes de la reducción con hidrógeno contienen a) cobalto y b) uno o varios elementos del grupo de los metales alcalinos, del grupo de los metales alcalino-térreos, del grupo de las tierras raras o zinc o mezclas de estos, donde los elementos a) y b) existen al menos en parte, en forma de sus óxidos mixtos, por ejemplo LiCoO₂, o los catalizadores mostrados en la EP-A- y especialmente preferentes, cuya masa catalíticamente activa contiene antes de la reducción con hidrógeno del 55 al 98 % en peso de Co, calculado como CoO, del 0,2 al 15 % en peso de fósforo, calculado como H₃PO₄, del 0,2 al 15 % en peso de manganeso, calculado como MnO₂, y del 0,2 al 15 % en peso de álcali, calculado como M₂O (M=Álcali), o los catalizadores mostrados en la EP-A-0742045, cuya masa catalíticamente activa contiene antes de la reducción con hidrógeno del 55 al 98 % en peso de Co, calculado como CoO, del 0,2 al 15 % en peso de fósforo, calculado como H₃PO₄, del 0,2 al 15 % en peso de manganeso, calculado como MnO₂, y del 0,05 al 5 % en peso de álcali, calculado como M₂O (M=álcali). Los precursores de catalizador, que contienen óxidos mixtos de cobalto, como LiCoO₂, y preferentemente ningún material de soporte, se pueden producir generalmente mediante
20 tratamiento térmico de los correspondientes compuestos del cobalto y uno o varios compuestos del grupo de los metales alcalinos, de compuestos del grupo de los metales alcalino-térreos, de compuestos del grupo de las tierras raras o de compuestos del zinc, por ejemplo los nitratos, carbonatos, hidróxidos, óxidos, acetatos, oxalatos o citratos. Por tratamiento térmico puede entenderse por ejemplo como la fusión conjunta o calcinación de los compuestos antes indicados. Además, el tratamiento térmico de los compuestos antes indicados, como los nitratos, carbonatos, hidróxidos, óxidos puede realizarse al aire. En un modo de operación preferente, se lleva a cabo el tratamiento térmico, particularmente de los carbonatos, bajo una atmósfera de gas inerte. Como gas inerte sirven por ejemplo nitrógeno, dióxido de carbono, helio, neón, argón, Xenón, kriptón o mezclas de los gases inertes indicados. Preferentemente sirve el nitrógeno. Los procedimientos para la producción de LiCoO₂ se describen por ejemplo en Antoleni [E. Antoleni, Solid State Ionics, 159-171 (2004)] y Fenton et al. [W. M. Fenton, P. A. Huppert, Sheet Metal
25 Industries, 25 (1948), 2255-2259]. Se puede emplear como precursor de catalizador, que no contiene preferentemente ningún material de soporte, también LiCoO₂, obtenido mediante la reprocesamiento de baterías. Un método para el reciclado y/o recuperación de cobaltita de litio a partir de baterías viejas puede deducirse por ejemplo de la CN-A-1594109. Mediante apertura mecánica de la batería y liberación de los componentes de aluminio con NaOH concentrado puede obtenerse una torta de filtración rica en LiCoO₂.

En otro modo de operación preferente contiene la masa activa – además de los componentes catalíticamente activos
40 - material de soporte. Los catalizadores, que contienen material de soporte en la masa activa, se obtienen generalmente mediante deposición o impregnación. Los precursores de catalizador, que contienen material de soporte, pueden contener uno o varios componentes catalíticamente activos, preferentemente CoO, NiO, CuO y/o compuestos conteniendo oxígeno de Rh, Ru, Pt, Pd y/o Ir. De manera especialmente preferente contiene la masa activa de precursores de catalizador, que contienen material de soporte, CuO, NiO y/o CoO, particularmente CoO.
45 Como material de soporte se utilizan preferentemente carbono, como grafito, hollín y/o carbono activo, óxido de aluminio (gamma, delta, theta, alpha, kappa, chi o mezclas de estos), dióxido de silicio, dióxido de zirconio, zeolitas, alumosilicatos, etc., así como mezclas de estos materiales de soporte. La proporción de material de soporte en la masa activa puede variar en un amplio rango en función del método de producción seleccionado. En los precursores de catalizador, elaborados mediante imbibición (impregnación), la proporción de material de soporte en la masa activa asciende generalmente a más del 50 % en peso, preferentemente más del 75 % en peso y de manera especialmente preferente de más del 85 % en peso. En los precursores de catalizador, elaborados mediante reacciones de precipitación, como precipitación mixta o deposición, la proporción de material de soporte en la masa activa se encuentra generalmente en el rango del 10 al 90 % en peso, preferentemente en el rango del 15 al 80 % en peso y de manera especialmente preferente en el rango del 20 al 70 % en peso. Estos precursores de catalizador
50 obtenidos mediante reacciones de precipitación, son por ejemplo los catalizadores mostrados en la EP-A-696572, cuya masa catalíticamente activa antes de la reducción con hidrógeno contiene del 20 al 85 % en peso de ZrO₂, del 1 al 30 % en peso de compuestos conteniendo oxígeno del cobre, calculado como CuO, del 30 al 70 % en peso de compuestos conteniendo oxígeno del níquel, calculado como NiO, del 0,1 al 5 % en peso de compuestos conteniendo oxígeno del molibdeno, calculado como MoO₃, y del 0 al 10 % en peso de compuestos conteniendo oxígeno del aluminio y/o manganeso, calculado como Al₂O₃ y/o MnO₂, por ejemplo del catalizador mostrado en loc. cit, pág. 8, con la composición 31,5 % en peso de ZrO₂, 50 % en peso de NiO, 17 % en peso de CuO y 1,5 % en peso de MoO₃, o los catalizadores mostrados en la EP-A-963 975, cuya masa catalíticamente activa antes de la reducción con hidrógeno contiene del 22 al 40 % en peso de ZrO₂, del 1 al 30 % en peso de compuestos
60

conteniendo oxígeno del cobre, calculado como CuO, del 15 al 50 % en peso de compuestos conteniendo oxígeno del níquel, calculado como NiO, donde la relación molar Ni : Cu es mayor que 1, del 15 al 50 % en peso de compuestos conteniendo oxígeno del cobalto, calculado como CoO, del 0 al 10 % en peso de compuestos conteniendo oxígeno del aluminio y/o manganeso, calculados como Al₂O₃ y/o MnO₂, y ningún compuesto conteniendo oxígeno del molibdeno, por ejemplo el catalizador A mostrado en loc. cit., pág. 17, con la composición 33 % en peso de Zr, calculado como ZrO₂, 28 % en peso de Ni, calculado como NiO, 11 % en peso de Cu, calculado como CuO y 28 % en peso de Co, calculado como CoO, o los catalizadores conteniendo cobre mostrados en la DE-A-2445303, por ejemplo el catalizador de precipitación conteniendo cobre mostrado en el ejemplo 1 de allí, elaborado mediante tratamiento de una disolución de nitratos de cobre y aluminio con bicarbonato sódico y posterior lavado, secado y templado del precipitado y que presenta una composición de aprox. un 53 % en peso de CuO y aprox. un 47 % en peso de Al₂O₃, o los catalizadores mostrados en la WO 96/36589, particularmente aquellos que contengan Ir, Ru y/o Rh y carbono activo como material de soporte, o los catalizadores mostrados en la EP-A2-1106600, cuya masa catalíticamente activa antes de la reducción con hidrógeno contiene del 22 al 45 % en peso de compuestos conteniendo oxígeno del zirconio, calculado como ZrO₂, del 1 al 30 % en peso de compuestos conteniendo oxígeno del cobre, calculado como CuO, del 5 al 50 % en peso de compuestos conteniendo oxígeno del níquel, calculado como NiO, donde la razón molar de níquel a cobre es mayor que 1, del 5 al 50 % en peso de compuestos conteniendo oxígeno del cobalto, calculado como CoO, del 0 al 5 % en peso de compuestos conteniendo oxígeno del molibdeno, calculado como MoO₃, y del 0 al 10 % en peso de compuestos conteniendo oxígeno del aluminio y/o manganeso, calculados como Al₂O₃ y/o MnO₂, o los catalizadores mostrados en la EP-A-1852182, que contienen cobalto sobre un soporte de ZnO y presentan la siguiente distribución de tamaños de partícula: < 10 % de las partículas presentan un tamaño de partícula inferior a un mm, 70 - 99 % de las partículas presentan un tamaño de partícula entre 1 y 5 mm y < 20 % de las partículas presentan un tamaño de partícula de más de 5 mm, o los catalizadores mostrados en la WO 2004085356, la WO 2006005505 y la WO 2006005506, cuya masa catalíticamente activa contiene un material oxidico, que contiene óxido de cobre (con una proporción en el rango de 50 ≤ x ≤ 80, preferentemente 55 ≤ x ≤ 75 % en peso), óxido de aluminio (con una proporción en el rango de 15 ≤ y ≤ 35, preferentemente 20 ≤ y ≤ 30 % en peso) y óxido de lantano (con una proporción en el rango de 1 ≤ z ≤ 30, preferentemente del 2 al 25 % en peso), en cada caso relativo al peso total del material oxidico tras la calcinación, donde es válido: 80 ≤ x+y+z ≤ 100, particularmente 95 ≤ x+y+z ≤ 100, así como polvo de cobre metálico, láminas de cobre o polvo de cemento o una mezcla de estos con una proporción en el rango del 1 al 40 % en peso, relativo al peso total del material oxidico, y grafito con una proporción del 0,5 al 5 % en peso, relativo al peso total del material oxidico, donde la suma del porcentaje de material oxidico, polvo de cobre metálico, láminas de cobre o polvo de cemento o una mezcla de estos y grafito ofrece por lo menos un 95 % en peso del cuerpo moldeado elaborado a partir de este material.

En un modo de operación preferente, antes de su empleo como catalizadores en el procedimiento conforme a la invención los precursores de catalizador, obtenidos como anteriormente se ha descrito mediante impregnación o precipitación, se reducen previamente generalmente tras la calcinación y/o acondicionamiento mediante tratamiento con hidrógeno. Para la reducción previa, los precursores de catalizador se exponen generalmente primero a de 150 a 200°C a lo largo de un periodo de 12 a 20 horas a una atmósfera de nitrógeno-hidrógeno y a continuación se trata aún hasta aprox. 24 horas a de 200 a 400°C en una atmósfera de hidrógeno. En esta reducción previa se reduce una parte de los compuestos conteniendo oxígeno presentes en los precursores de catalizador a los correspondientes metales, de forma que estos existan en conjunto con los diferentes compuestos de oxígeno en la forma activa del catalizador.

En un modo de operación especialmente preferente, la reducción previa del precursor de catalizador se emprende en el mismo reactor, en el que se ejecuta a continuación el procedimiento conforme a la invención. El catalizador así formado puede emplearse y almacenarse tras la reducción previa bajo un gas inerte como nitrógeno o emplearse bajo un fluido inerte, por ejemplo, un alcohol, agua o el producto de la respectiva reacción, para la que se usa el catalizador. El catalizador puede tras la reducción previa, sin embargo, también pasivarse con una corriente gaseosa conteniendo oxígeno como aire o una mezcla de aire con nitrógeno, es decir, equiparse con una capa de óxido protectora. El almacenamiento de los catalizadores, obtenidos mediante reducción previa de precursores de catalizador, bajo sustancias inertes o la pasivación del catalizador posibilitan una manipulación y almacenamiento no complicados y no peligrosos del catalizador. En cada caso el catalizador se tiene que liberar entonces, antes del inicio de la única reacción, del fluido inerte y/o neutralizarse la capa de pasivación, por ejemplo, mediante tratamiento con hidrógeno o un gas conteniendo hidrógeno. El catalizador puede liberarse antes del inicio de la hidroaminación del fluido inerte y/o capa de pasivación. Esto sucede por ejemplo mediante el tratamiento con hidrógeno o un gas conteniendo hidrógeno. Preferentemente se emprende la hidroaminación directamente tras la reducción del precursor de catalizador en el mismo reactor, en el que también se ha llevado a cabo la reducción. Los precursores de catalizador se pueden usar sin embargo también en el procedimiento sin reducción previa, con lo que se reducen después en las condiciones de la aminización hidratante mediante el hidrógeno presente en el reactor, con lo que el catalizador se forma generalmente in situ. El catalizador de hidrogenación puede liberarse, antes de su empleo en la etapa b), del fluido inerte y/o capa de pasivación. Esto ocurre, por ejemplo, mediante el tratamiento del catalizador de hidrogenación con hidrógeno o un gas conteniendo hidrógeno. Preferentemente se emprende la etapa b) directamente tras el tratamiento del catalizador de hidrogenación, en el que se ha llevado a cabo también el tratamiento del catalizador de hidrogenación con hidrógeno o un gas conteniendo hidrógeno. Los precursores de

catalizador se pueden utilizar también sin reducción previa en el procedimiento, con lo que se reducen después en las condiciones de la hidrogenación que se verifica en la etapa b) mediante el hidrógeno presente en el reactor, con lo que el catalizador de hidrogenación se forma generalmente in situ.

5 La ejecución de la etapa b) (etapa de hidrogenación) puede realizarse de manera discontinua o preferentemente continua. La ejecución de la etapa b) puede realizarse en fase líquida o gaseosa. La ejecución de la etapa b) se lleva a cabo preferentemente en fase líquida.

10 La reacción de la mezcla de reacción obtenida en la etapa a) con hidrógeno y amoníaco puede realizarse en presencia de un disolvente, donde se utiliza preferentemente el disolvente, empleado ya anteriormente en la etapa a), por ejemplo en éteres, como el metiltertbutílico, etiltertbutílico o tetrahidrofurano (THF); alcoholes, como metanol, etanol o isopropanol; hidrocarburos, como hexano, heptano o cortes de refinado; compuestos aromáticos, como tolueno; amidas, como dimetilformamida o dimetilacetamida o lactamas, como N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, N-metilcaprolactama o N-etilcaprolactama. Como disolvente entran en consideración también mezclas apropiadas de los disolventes anteriormente especificados. El disolvente puede emplearse en una proporción del 5 al 95% en peso, preferentemente del 20 al 70 %, de manera especialmente preferente del 30 al 60 %, en cada caso relativo al peso total de la mezcla de reacción de la etapa a) y disolvente. Preferentemente se realizan la reacción de acroleína con amina secundaria sin una adición de disolvente.

20 La ejecución discontinua de la etapa de hidrogenación (etapa b)) puede realizarse por ejemplo en una autoclave de agitación, una columna de burbujas o un reactor de bucle, como quizás un reactor de bucle y chorro. En la ejecución discontinua de la etapa de hidrogenación se precarga habitualmente una suspensión de la mezcla de reacción de la etapa a) y catalizador de hidrogenación y, dado el caso, disolvente en el reactor. Para garantizar un alto rendimiento y alta selectividad, se mezcla habitualmente bien la suspensión de la mezcla de reacción de la etapa a) y catalizador con amoníaco, por ejemplo, mediante un agitador de turbina en una autoclave. El material catalizador suspendido puede introducirse y separarse de nuevo con ayuda de técnicas habituales (sedimentación, centrifugación, filtración de torta, filtración de flujo transversal). El catalizador puede utilizarse una o varias veces. La concentración de catalizador asciende favorablemente a del 0,1 al 50 % en peso, preferentemente del 0,5 al 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 1 al 30 % en peso, particularmente del 5 al 20 % en peso, en cada caso relativo al peso total de la suspensión consistente en mezcla de reacción de la etapa a) y catalizador. El tamaño medio de partícula de catalizador se encuentra favorablemente en el rango de 0,001 a 1 mm, preferentemente en el rango de 0,005 a 0,5 mm, particularmente de 0,01 a 0,25 mm. En la ejecución discontinua de la etapa b), la presión asciende generalmente a 1-400 bar, preferentemente a de 5 a 300 bar, de manera especialmente preferente de 10 a 250 bar, de manera particularmente preferente de 30 a 100 bar. La temperatura asciende conforme a la invención a de 20 a 70°C y preferentemente de 35 a 65°C. La ejecución de la etapa de hidrogenación se lleva a cabo preferentemente de manera continua, habitualmente en recipientes de presión o cascadas de recipientes de presión. En la ejecución continua de la etapa b) en fase líquida se conduce preferentemente la mezcla de reacción de la etapa a) incluidos hidrógeno y amoníaco a través del catalizador de hidrogenación, presente preferentemente en un reactor de lecho fijo. Es posible tanto un modo de circulación mediante reactor de aspersión como también un modo de circulación de acumulador. En la ejecución continua de la etapa b) en fase líquida, la presión asciende generalmente a 1-400 bar, preferentemente de 5 a 300 bar, de manera especialmente preferente de 10 a 250 bar, de manera particularmente preferente de 30 a 100 bar. La temperatura asciende conforme a la invención a de 20 a 70°C y preferentemente de 35 a 65°C. En la ejecución continua de la etapa b) en fase gaseosa, se conduce la mezcla de reacción de la etapa a) junto con amoníaco en un flujo gaseoso seleccionado suficientemente grande para la evaporación, en presencia de hidrógeno a través del catalizador. En la ejecución de la etapa b) en fase gaseosa, la presión asciende generalmente a 0,1-400 bar, preferentemente de 1 a 100 bar, de manera especialmente preferente de 1 a 50 bar. La temperatura asciende conforme a la invención a de 20 a 70°C y preferentemente de 35 a 65°C. La carga de catalizador en la ejecución continua de la etapa b) se encuentra generalmente en el rango de 0,05 a 20, preferentemente de 0,1 a 15, de manera especialmente preferente de 0,2 a 10 kg de mezcla de reacción de la etapa a) por litro de catalizador (volumen aparente) y hora. La mezcla de reacción obtenida en la etapa b) contiene 3-propano-1-oles N, N-sustituídos. La mezcla de reacción obtenida en la etapa b) puede recuperarse antes de la reutilización y/o tratamiento posterior, para concentrar el 3-aminopropano-1-ol N, N-sustituído, por ejemplo, mediante destilación o rectificación. Los eductos no transformados, como aminas secundarias, hidrógeno o amoníaco, se pueden devolver al procedimiento. Una ventaja de la invención es la provisión de un procedimiento para la producción de 3-aminopropano-1-oles N, N-sustituídos a partir de acroleína, en el que se obtiene una alta selectividad referida a la acroleína utilizada. De este modo, en que las 1,3-propendiaminas N, N, N', N'-sustituídas obtenidas como etapa intermedia - antes de la reacción ulterior a 3-aminopropano-1-ol N, N-sustituído no tienen que aislarse y/o purificarse, el procedimiento es fácil de manipular y puede realizarse industrialmente. Con la presente invención se proporciona una nueva ruta de producción para el DMAPOL, en que se usan materias primas, que pueden obtenerse a base de materias primas renovables. Además, los productos objetivo (3-aminopropano-1-oles N, N-sustituídos-) se forman con mayor selectividad. Otra ventaja del procedimiento conforme a la invención es que en la etapa b) puede emplearse un catalizador de hidrogenación más favorable en costes en comparación con los catalizadores conteniendo Pt del estado actual de la técnica empleados.

La invención se describe más a fondo mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo comparativo 1:

En una autoclave de 270 ml se precargaron 33,8 g de dimetilamina (0,75 mol) y 30 g de THF y bajo enfriamiento (4°C) se le bombearon 16,8 g de acroleína (0,3 mol) en 30 g de THF durante 60 minutos. La mezcla se removió durante 15 minutos. Se tomó una muestra y se analizó por medio de cromatografía de gases. Entonces se transfirió el contenido de esta autoclave por medio de una interconexión mediante compresión de hidrógeno en una autoclave de alta presión de 270 ml, en el que se habían precargado ya 1,8 g de Ra-Co (lavado con THF) en 25,5 g de NH₃ (1,5 Mol). La segunda autoclave se calentó a 40°C y se comprimió el hidrógeno a 60 bar. Entonces se hidrató durante 3 horas y se mantuvo la presión mediante adición de hidrógeno. Tras 3 horas se extrajo una muestra y se analizó por medio de cromatografía de gases. Por análisis cromatográfico de gases de una muestra se comprobó que se habían formado un 91,5 %GC-FI del producto deseado N, N-dimetil-3-aminopropano-1-ol (DMAPOL). Además, se encontraron 4,6% GC-FI. de N, N-dimetil-propanodiamina (DMAPA).

Ejemplo comparativo 2:

En una autoclave de 270 ml se precargaron 67,6 g de dimetilamina (1,5 mol) y bajo enfriamiento (4°C) se le bombearon 16,8 g de acroleína (0,3 mol) durante 60 minutos. La mezcla se removió durante 15 minutos. Se tomó una muestra y se analizó por medio de cromatografía de gases. Entonces se transfirió el contenido de esta autoclave por medio de una interconexión mediante compresión de hidrógeno en una autoclave de alta presión de 270 ml, en el que ya se habían precargado 1,8 g Ra-Co (lavado con THF) en 51,0 g de NH₃ (3 Mol). La segunda autoclave se calentó a 40°C y se comprimió el hidrógeno a 60 bar. Entonces se hidrató durante 4 horas y se mantuvo la presión mediante adición de hidrógeno. Tras 4 horas se extrajo una muestra y se analizó por medio de cromatografía de gases. Por análisis cromatográfico de gases de una muestra se comprobó que se habían formado un 91,4 %GC-FI del producto deseado N, N-dimetil-3-aminopropano-1-ol (DMAPOL). Además, se encontraron 4,5% GC-FI. de N, N-dimetil-propanodiamina (DMAPA).

Ejemplo 3:

En una autoclave de 270 ml se precargaron 67,6 g de dimetilamina (1,5 mol) y bajo enfriamiento (4°C) se le bombearon 16,8 g de acroleína (0,3 mol) durante 60 minutos. La mezcla se removió durante 15 minutos. Se tomó una muestra y se analizó por medio de cromatografía de gases. Entonces se transfirió el contenido de esta autoclave por medio de una interconexión mediante compresión de hidrógeno en una autoclave de alta presión de 270 ml, en el que ya se habían precargado 1,8 g de Ra-Co (lavado con THF) en 51,0 g de NH₃ (3 Mol) y 10,8 g de agua (0,6 mol). La segunda autoclave se calentó a 23°C y se comprimió el hidrógeno a 60 bar. Entonces se hidrató durante 6 horas y se mantuvo la presión mediante adición de hidrógeno. Tras 6 horas se extrajo una muestra y se analizó por medio de cromatografía de gases. Por análisis cromatográfico de gases de una muestra se comprobó que se habían formado un 58,3% GC-FI. del producto deseado N, N-dimetil-3-aminopropano-1-ol (DMAPOL). Además, se encontraron 4,0% GC-FI. de N, N-dimetil-propanodiamina (DMAPA).

Ejemplo 4:

En una autoclave de 270 ml se precargaron 67,6 g de dimetilamina (1,5 mol) y bajo enfriamiento (4°C) se le bombearon 16,8 g de acroleína (0,3 mol) durante 60 minutos. La mezcla se removió durante 15 minutos. Se tomó una muestra y se analizó por medio de cromatografía de gases. Entonces se transfirió el contenido de esta autoclave por medio de una interconexión mediante compresión de hidrógeno en una autoclave de alta presión de 270 ml, en el que ya se habían precargado 1,8 g de Ra-Co (lavado con THF) en 51,0 g de NH₃ (3 Mol) y 10,8 g de agua (0,6 mol). La segunda autoclave se calentó a 60°C y se comprimió el hidrógeno a 60 bar. Entonces se hidrató durante 2 horas y se mantuvo la presión mediante adición de hidrógeno. Tras 2 horas se extrajo una muestra y se analizó por medio de cromatografía de gases. Por análisis cromatográfico de gases de una muestra se comprobó que se habían formado un 33,8% GC-FI. del producto deseado N, N-dimetil-3-aminopropano-1-ol (DMAPOL). Además, se encontraron 58,2% GC-FI. de N, N-dimetil-propanodiamina (DMAPA).

Ejemplo 5:

En una autoclave de 270 ml se precargaron 67,6 g dimetilamina (1,5 mol) y bajo enfriamiento (4°C) se le bombearon 16,8 g de acroleína (0,3 mol) durante 60 minutos. La mezcla se removió durante 15 minutos. Se tomó una muestra y se analizó por medio de cromatografía de gases. Entonces se transfirió el contenido de esta autoclave por medio de una interconexión mediante compresión de hidrógeno en una autoclave de alta presión de 270 ml, en el que ya se habían precargado 1,8 g de Ra-Co (lavado con THF) en 51,0 g de NH₃ (3 Mol) y 10,8 g de agua (0,6 mol). La segunda autoclave se calentó a 40°C y se comprimió el hidrógeno a 60 bar. Entonces se hidrató durante 3 horas y se mantuvo la presión mediante adición de hidrógeno. Tras 3 horas se extrajo una muestra y se analizó por medio de cromatografía de gases. Por análisis cromatográfico de gases de una muestra se comprobó que se habían formado un 57,5% GC-FI. del producto deseado N, N-dimetil-3-aminopropano-1-ol (DMAPOL). Además, se encontró un 29,4% GC-FI de N, N-dimetil-propanodiamina (DMAPA).

Ejemplo comparativo 3:

5 La ejecución se llevó a cabo de manera análoga al ejemplo 5. La etapa b) se realizó, sin embargo, a una temperatura de 100°C. Por análisis cromatográfico de gases de una muestra se comprobó que se habían formado un 0,4% GCFI del producto deseado N, N-dimetil-3-aminopropano-1-ol (DMAPOL). Además, se encontró un 91,4% GC-FI. de N, N-dimetil-propanodiamina (DMAPA).

Ejemplo comparativo 4:

10 La ejecución se llevó a cabo de manera análoga al ejemplo 5. La etapa b) se realizó, sin embargo, a una temperatura de 80°C. Por análisis cromatográfico de gases de una muestra se comprobó que se habían formado un 13,9% GCFI del producto deseado N, N-dimetil-3-aminopropano-1-ol (DMAPOL). Además, se encontró un 80,3% GC-FI. de N, N-dimetil-propanodiamina (DMAPA).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de 3-aminopropano-1-oles N, N-sustituidos mediante
- a) Reacción de una amina secundaria con acroleína a una temperatura de (-50) a 100°C y una presión de 0,01 a 300 bar, y
- 5 b) Reacción de la mezcla de reacción obtenida en la etapa a) con hidrógeno y amoníaco en presencia de un catalizador de hidrogenación a una presión de 1 a 400 bar,
- caracterizado porque en la etapa a) la relación molar de amina secundaria a acroleína es de 1:1 o más, la temperatura en la etapa b) se encuentra en el rango de 20 a 70°C y porque la etapa b) se realiza en presencia de agua, donde la relación molar de agua a acroleína empleada se encuentra en el rango de 0,01:1 a 2:1.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar de amina secundaria a acroleína es de 2:1 a 50:1.
3. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque la etapa b) se realiza a una presión de 20 a 250 bar.
- 15 4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la relación molar del amoníaco utilizado en la etapa b) respecto a la acroleína empleada en la etapa a) asciende a de 2:1 a 100:1.
5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación existe en forma metálica.
6. Procedimiento acorde a la reivindicación 4, caracterizado porque la proporción molar de átomos de cobalto relativa a la suma de todos los átomos metálicos en el catalizador de hidrogenación empleado, usado en forma metálica en el procedimiento, asciende al 50% molar y más.
- 20 7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 5 a 6, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación en forma metálica es un catalizador Raney en esponja o en esqueleto.
8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación se obtiene mediante reducción de precursores de catalizador, que contengan uno o varios componentes catalíticamente activos en forma de compuestos oxigenados de los grupos 8 y/o 9 y/o 10 y/u 11 de la tabla periódica de los elementos.
- 25 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la proporción molar de átomos de cobalto relativa a la suma de todos los átomos metálicos, presentes en los componentes catalíticamente activos, asciende al 30% molar o más.
- 30 10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se usa la mezcla de reacción obtenida en la etapa a) antes de su empleo en la etapa b) sin purificación o tratamiento adicionales.
11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se utiliza una amina secundaria seleccionada del grupo constituido por dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, di-isopropilamina, isopropiletilamina, di-n-butilamina, di-s-butilamina y di-ciclohexilamina.
- 35 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque como amina secundaria se emplea dimetilamina.
13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque se emplea una acroleína, elaborada a partir de glicerina.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la glicerina es una glicerina a base de materias primas renovables.