

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 775**

51 Int. Cl.:

C07C 209/52 (2006.01)

C07C 249/02 (2006.01)

C07C 209/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.07.2013 PCT/EP2013/002069**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.02.2014 WO14026726**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2013 E 13735210 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2885269**

54 Título: **Método continuo para la producción de aminas alifáticas primarias de aldehídos**

30 Prioridad:

17.08.2012 DE 102012016433

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

10.05.2017

73 Titular/es:

**OXEA GMBH (100.0%)
Otto-Roelen-Strasse 3
46147 Oberhausen, DE**

72 Inventor/es:

**BERMANN, DIRK;
EISENACHER, MATTHIAS;
GEISEL, SEBASTIAN;
JOHNEN, LEIF;
HEYMANNS, PETER;
NOWOTNY, NORMAN;
SCHALAPSKI, KURT y
STRUTZ, HEINZ**

74 Agente/Representante:

COBO DE LA TORRE, María Victoria

ES 2 611 775 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).

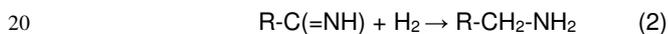
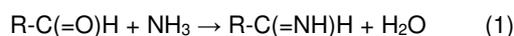
DESCRIPCIÓN

Método continuo para la producción de aminas alifáticas primarias de aldehídos

5 (0001) La presente invención hace referencia a un método continuo para la producción de aminas alifáticas primarias con 3 hasta 18 átomos de carbono mediante aminación reductiva del correspondiente aldehído alifático con amoníaco en presencia de un catalizador de hidrogenación por encima del punto crítico del amoníaco.

10 (0002) Las aminas alifáticas son importantes productos intermedios orgánicos que en se fabrican en grandes escalas industriales. Por ejemplo, se procesan para la producción de agroquímicos o materias colorantes o sirven como adición en formulaciones tensioactivas, como inhibidor de corrosión en agentes lubricantes o como materiales adicionales para la producción de papel, textil y para la industria del caucho.

15 (0003) Es conocida la producción de aminas alifáticas primarias de aldehídos y amoníaco con hidrógeno en un catalizador. Esta reacción se denomina también aminación reductiva. La formación de aminas puede describirse mediante las siguientes etapas de reacción:



(0004) En la primera etapa de reacción aparece primeramente perdiendo agua un imino que a continuación en una segunda etapa de reacción es hidrogenado catalíticamente.

25 (0005) Sin embargo, al llevarse a cabo una reacción, aparecen reacciones secundarias no deseadas. Por un lado, mediante la hidrogenación directa de los aldehídos que se emplean puede producirse una formación de alcohol. El aldehído empleado también puede someterse en el medio básico a una condensación aldólica y la amina primaria que ya se ha formado puede reaccionar con el aldehído empleado a través de la etapa intermedia azometínica a una amina secundaria, la cual también puede reaccionar análogamente a una amina terciaria. También los
30 productos de condensación aldólica contienen grupos reactivos, que pueden formar productos de condensación de mayor ebullición con los compuestos con contenido en nitrógeno. Para mejorar la selectividad en la dirección de las aminas alifáticas primarias y para reducir la formación de productos adicionales de alta ebullición, el estado de la técnica propone distintas medidas, por ejemplo, el uso de un exceso de amoníaco o un agente disolvente, cuando se cuenta con que la mezcla de reacción sea inhomogénea por el agua que se forma (Huoben-Weyl, Métodos de la química orgánica, 4ª edición, Edición Georg Thieme, Stuttgart, Bd XI/1, página 602 ff.)
35

(0006) El documento DE 936211 describe un proceso de fase líquida para la producción de aminas alifáticas primarias. En este proceso, el aldehído a ser transformado se mezcla primeramente con amoníaco a temperaturas por debajo de 0°C. Dado el caso, los aldehídos se diluye con un alcohol de baja ebullición, por ejemplo, metanol. A
40 continuación, esta mezcla se hidrogena catalíticamente a alta temperatura y a alta presión en el método de lodo o en el de escurrimiento, por ejemplo, en un contacto de cobalto o de níquel.

(0007) Según el documento DE 199 35 448 A1 se mezcla una mezcla de metanol y amoníaco con níquel de Raney y después de la carga con hidrógeno se calienta a temperatura de reacción. A continuación, el aldeído se añade de
45 forma dosificada. Tras finalizar la reacción se reduce la presión de la carga, y el metanol y el amoníaco se evaporan. A continuación, la amina alifática primaria que permanece se sigue transformando.

(0008) En el documento DE 10 2010 045 142 A1 se conoce un método exento de disolventes en la fase líquida, en el que el aldehído empleado se lleva a reacción con hidrógeno y amoníaco en presencia de un catalizador de hidrogenación a una temperatura de 100 hasta 170°C y a una presión de 6 hasta 11Mpa y por cada mol del aldehído empleado se emplean 30 moles de amoníaco.

(0009) El estado de la técnica hace referencia igualmente a que en el proceso de aminación reductiva se emplea amoníaco en condiciones por encima del punto crítico. La temperatura crítica del amoníaco está en 132,5°C y la presión crítica en 112,5 atm (Manual de Química y Física, 50ª Edición, 1969, Química Rubben CO, pagina F-64) corresponde a 11,4 MPa. Según el documento GB 1,421,278, la temperatura de reacción se limita a 160°C y la sobrepresión a 125 atm (corresponde a 12,7 MPa). En una forma de ejecución preferible, la relación molar del amoníaco respecto al aldehído empleado se limita a 16 a 1. El ejemplo de ejecución 4 del documento GB 1,421,278 manifiesta la aminación reductiva del aldehído isobutírico con amoníaco a una temperatura de reacción de 140°C y a una sobrepresión de 125 atm (12,7 MPa sobrepresión).
60

(0010) Según WO97/38955 A1 la aminación reductiva de los aldehídos se lleva a cabo en un método continuo en presencia de un catalizador heterogéneo, y al menos un reactivo se encuentra, adicionalmente al hidrógeno, en estado supercrítico o cerca del estado supercrítico. Preferiblemente, la transformación se produce en presencia de un disolvente que, bajo las condiciones de reacción está presente en el estado supercrítico, de manera que el hidrógeno y los restantes componentes de reacción están presentes en una fase homogénea.

(0011) El documento US 2005/0107637 A1 trata la aminación reductiva de poliisobutileno hidroformilado con

amoniaco en presencia de un catalizador heterogéneo a una temperatura elevada y a una presión supercrítica.

(0012) Del estado de la técnica no se puede deducir generalmente que los aldehídos alifáticos con un índice de carbono intermedio en condiciones por encima de las condiciones críticas para el amoniaco con alta selectividad se transformen en aminas alifáticas primarias. A menudo se observa la formación de productos adicionales de alta ebullición que reducen la selectividad, y con ello, la producción de las aminas alifáticas primarias deseadas. Además, los métodos según el estado de la técnica tienden a un tiempo de duración del catalizador limitado, mediante lo cual a la mencionada producción reducida de las aminas deseadas, también se unen las desventajas económicas en el proceso de aminación.

(0013) Es objetivo de la invención, por ello, proporcionar un método para la fabricación de aminas alifáticas primarias que requiera un esfuerzo técnico mínimo y con el cual las aminas alifáticas primarias deseadas se obtengan con una alta selectividad. Especialmente, se ha evitar lo más posible la formación de productos adicionales de alta ebullición. Al mismo tiempo, se debe prolongar también el tiempo de duración del catalizador de hidrogenación.

(0014) Es objetivo de la presente invención, por ello, un método continuo para la producción de aminas alifáticas primarias con 3 hasta 18 átomos de carbono mediante la transformación de los correspondientes aldehídos alifáticos con amoniaco e hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación. El método se caracteriza por que la transformación se lleva a cabo sin disolvente a una proporción molar de aldehído alifático respecto a amoniaco de más de 1 a 16 por encima de la temperatura crítica y por encima de la presión crítica del amoniaco.

(0015) Sorprendentemente, con el método sin disolventes, supercrítico en relación al amoniaco, puede reducirse la formación de sustancias de alto punto de ebullición que reducen la selectividad por debajo de 10% en peso en el producto de reacción, cuando en el proceso continuo se ajustan las condiciones de reacción de forma adecuada. Otra ventaja que no se espera del método conforme a la invención es la prolongación del tiempo de duración del catalizador, cuando el amoniaco se transforma por encima de su punto crítico. Tampoco es necesaria una mezcla previa separada de los productos empleados, amoniaco y aldehído alifático, bajo un enfriamiento. Los productos empleados se separan directamente de sus recipientes, sin usar otras medidas con aparatos, y al mismo tiempo, se añaden en el reactor de aminación.

(0016) Bajo el concepto de "sin disolventes" se entiende en el contexto de la presente invención, que se prescinde de la adición activa de un agente disolvente o de un agente de dilución. Al contrario, pueden estar presentes pequeñas cantidades de componentes adicionales en los productos empleados, por ejemplo, restos de alcohol condicionados por la producción en los aldehídos empleados, que presentan propiedades disolventes o propiedades diluyentes. Tampoco el agua que se forma durante la reacción entra dentro del concepto de disolvente o diluyente, aunque actúa como disolvente ante el amoniaco.

(0017) Por cada mol de aldehído alifático se emplean más de 16 moles de amoniaco, preferiblemente al menos 18 moles de amoniaco, y especialmente al menos 20 moles de amoniaco. Aunque el elevado exceso de amoniaco conlleva un efecto de dilución y de este modo, actúa contra la formación de sustancias de alta ebullición, sin embargo, a causa de la alta proporción del componente que reacciona básicamente, debería llevarse a cabo la condensación de aldehído en una medida notable, más aún no estando presente ningún disolvente ni diluyente adicional, según el método conforme a la invención. Sorprendentemente, puede reducirse la formación de productos de condensación de alta ebullición, a pesar de un elevado exceso de amoniaco, cuando la aminación reductiva se produce por encima de la temperatura crítica y por encima de la presión crítica del amoniaco. Para conseguir productos representativos económicamente de aminas alifáticas primarias es fundamental emplear por cada mol de aldehído alifático más de 16 moles de amoniaco. Un límite superior por encima del exceso de amoniaco no es crítico y se fija solamente mediante suposiciones técnicas-metódicas y económicas. En otra forma de ejecución preferible de la invención, la proporción de moles del aldehído alifático respecto al amoniaco asciende a 1 a 18 hasta 1 a 60, preferiblemente de 1 a 20 hasta 1 a 50.

(0018) La transformación del aldehído alifático con el amoniaco en presencia de hidrógeno en el catalizador de hidrogenación se lleva a cabo por encima de las condiciones críticas del amoniaco, especialmente a temperaturas por encima de 132,5°C hasta 190°C, preferiblemente por encima de 132,5°C hasta 180°C y muy especialmente preferiblemente a temperaturas por encima de 160°C hasta 180°C. La presión de reacción, la presión total, se ajusta preferiblemente por encima de 11,4 MPa, la presión crítica del amoniaco, hasta 20 MPa, especialmente por encima de 12,8 hasta 20 MPa. Muy especialmente se ajusta una presión de reacción desde 13 hasta 18 MPa.

(0019) Como catalizadores de hidrogenación sirven los catalizadores usados normalmente, en la aminación reductiva de componentes de carbonilo, que contienen al menos un metal del grupo secundario 8 hasta 11 del sistema periódico de los elementos, como níquel, cobalto, platino, paladio, hierro, rodio o cobre. Especialmente preferibles son los catalizadores de níquel o cobalto. Además de los catalizadores no portadores, como níquel de Raney o cobalto de Raney, pueden usarse también catalizadores portadores. En los catalizadores portadores, en general, el metal activo catalíticamente está presente en una cantidad de aprox. 5 hasta 70% en peso, preferiblemente aprox. 10 hasta aprox. 65% en peso, y especialmente, aprox. 20 hasta 60% en peso, respectivamente referidos al peso total del catalizador de hidrogenación. Como portadores de catalizadores son adecuados todos los materiales portadores convencionales, por ejemplo, óxido de aluminio, hidratos de óxido de

aluminio, en sus diferentes formas de aparición, dióxido de silicio, ácidos polisilícicos (geles silícicos) incluido kieselgur, geles xerosilícicos, óxido de magnesio, óxido de cinc, óxido de circonio y carbón activo. Junto a los componentes principales del metal activo catalíticamente y del material portador, los catalizadores de hidrogenación pueden contener también aditivos en cantidades inferiores que, por ejemplo, sirven para la mejora de su actividad de hidrogenación y/o su duración y/o su selectividad. Este tipo de aditivos son conocidos, a ellos pertenecen, por ejemplo, los óxidos del calcio, bario, cinc, aluminio, circonio y cromo. Los mismos se añaden al catalizador de hidrogenación, en general, en una proporción en total de 0,1 hasta 30% en peso referidos al peso total del catalizador de hidrogenación. El níquel ha demostrado ser un metal preferible activo catalíticamente. Especialmente, los catalizadores de níquel de kieselgur como material portador con cromo como aditivo son adecuados para el método de aminación conforme a la invención. Especialmente adecuados son los catalizadores de níquel que contienen de 20 hasta 60% en peso de níquel, de 20 hasta 70% en peso de kieselgur y de 10 hasta 20% en peso de cromo, respectivamente referidos al peso total del catalizador de hidrogenación, y dado el caso, material de relleno con el resto al 100% en peso.

(0020) La aminación reductiva se lleva a cabo, por ejemplo, en catalizadores dispuestos de forma fija según el método de escurrimiento o el método de lodo, así como en el método de lecho fluidizado. Junto al hidrógeno, el aldehído alifático y el amoníaco se separan del reactor de aminación, pero al mismo tiempo se suministran desde sus recipientes.

(0021) Preferiblemente, la aminación continua reductiva se lleva a cabo en un reactor tubular en catalizadores de hidrogenación dispuestos de forma fija. Bajo el término de reactor tubular se entiende también un haz de varios tubos conectados paralelamente de forma estrecha. Los reactores tubulares empleados pueden contener, igualmente, cuerpos llenadores o piezas montadas posteriormente, por ejemplo, anillos Raschig, sillas, anillo de Pall, placas de filtro o platos de columna, así como, dado el caso, dispositivos de agitación. En una configuración especialmente preferible, la aminación reductiva se lleva a cabo en un reactor tubular, sin embargo, sin piezas montadas posteriormente con un catalizador de hidrogenación de lecho fluidizado.

(0022) En el método continuo ha demostrado ser adecuada una carga del catalizador V/Vh con aldehído alifático, expresado en volumen de caudal del aldehído alifático por volumen de catalizador y tiempo, de 0,02 - 1,00 h⁻¹, preferiblemente 0,10 - 0,80 h⁻¹. Una carga mayor del catalizador de hidrogenación con aldehído alifático debe ser evitada, porque entonces la aminación reductiva no se lleva a cabo de forma completa y a causa del alto contenido en resto de aldehído se observa una formación mayor de productos adicionales de alta ebullición.

(0023) En caudales menores por unidad de tiempo, la capacidad de la instalación no se utiliza de forma óptima.

(0024) La aminación reductiva se lleva a cabo, junto al amoníaco como compuesto original, preferiblemente con hidrógeno puro. Junto al hidrógeno puro, sin embargo, pueden usarse también mezclas que contienen hidrógeno libre y que además contienen componentes inertes, bajo las condiciones de la aminación reductiva.

(0025) Los aldehídos alifáticos que han de emplearse según el método conforme a la invención contienen de 3 hasta 18 átomos de carbono en la molécula, preferiblemente, de 5 hasta 15, y muy preferiblemente de 8 hasta 15. El origen del aldehído alifático no se limita a un método de producción determinado.

(0026) A causa de su fácil accesibilidad se prefieren los aldehídos obtenidos con monóxido de carbono e hidrógeno, mediante la oxosíntesis o la hidroformilación, es decir, mediante la reacción de las correspondientes olefinas reducidas en un átomo de carbono y tanto las olefinas de cadena lineal, como las olefinas ramificadas, y también las olefinas alicíclicas, por ejemplo, dicitlopentadieno u olefinaoligomero, como tripropileno o tetrapropileno pueden ser usados como materiales originales para la reacción de hidroformilación. Como aldehídos alifáticos son adecuados tanto iso-aldehídos de cadena lineal n, como también iso-aldehídos de cadena ramificada, así como aldehídos alicíclicos, o en forma pura o como mezcla con aldehídos isoméricos del mismo índice de carbono. También las mezclas de aldehídos alifáticos con distintos índices de carbono pueden ser usados. Especialmente, se pueden transformar, según el método conforme a la invención, aldehídos alifáticos con de 8 hasta 15 átomos de carbono en las correspondientes aminas primarias alifáticas, por ejemplo, 2-etilo-hexanal, octanal, nonanal, decanal, undecanal, dodecanal, tridecanal, tetradecanal o pentadecanal o mezclas de los mismos. Los correspondientes aldehídos pueden emplearse como compuestos de cadena lineal, como isómeros de estructura ramificada o en una mezcla de isómeros de cadena lineal y de estructura ramificada, también con distintos índices de carbono. La mezcla de iso-aldehídos de cadena lineal n y de iso-aldehídos de cadena ramificada, que contienen 13 y 15 átomos de carbono en la molécula, es especialmente adecuada para el método de aminación conforme a la invención. Igualmente, según el método conforme a la invención, la producción de 3(4),8(9)-Bis-(amino-metilo)-tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano puede llevarse a cabo mediante la aminación reductiva de 3(4),8(9)-Bis-formilo-tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano.

(0027) La mezcla de reacción que se extrae del reactor de aminación se lleva a un separador de alta presión y entonces se produce una formación de una fase en forma de gas y fluida. La fase en forma de gas contiene fundamentalmente amoníaco e hidrógeno, así como cantidades menores de agua de reacción y se evacúa. La fase fluida que se obtiene se reduce a una presión normal mediante una regulación de posición y fluye en un recipiente. En un proceso de despresurización el amoníaco disuelto y el hidrógeno disuelto se desgasifican en la fase líquida, que se evacua del recipiente como gas de escape de despresurización. Se puede obtener amoníaco

del gas de escape evacuado del separador de alta presión y de gas de escape de despresurización y se puede reconducir de nuevo al proceso de aminación reductiva.

(0028) De la fase líquida recogida en el recipiente se eliminan, a continuación, las cantidades restantes de amoniaco y el agua de reacción. La amina primaria alifática obtenida, según el método conocido, por ejemplo, mediante destilación, se depura a continuación como producto adecuado a la especificación.

(0029) Los efectos de envejecimiento del catalizador observados en ocasiones durante el funcionamiento continuo, que normalmente se reflejan en un aumento de la proporción de sustancias de alta ebullición, pueden contrarrestarse mediante un aumento de la temperatura de reacción durante el proceso en funcionamiento, por ejemplo, partiendo de más de 132,5°C hasta 190°C. Mediante ello, el tiempo de duración del catalizador de hidrogenación puede prolongarse.

(0030) Mediante el método conforme a la invención, los aldehídos alifáticos pueden transformarse con una alta conversión con alta selectividad en las correspondientes aminas alifáticas primarias. El contenido de productos adicionales de alta ebullición, determinado por vía cromatográfica en fase gaseosa, en el producto en bruto obtenido después de la separación del amoniaco y del agua de reacción formada está por debajo del 10%.

(0031) El método conforme a la invención se detalla a continuación en base al esquema de principio según la Figura 1. El método conforme a la invención, sin embargo, no está limitado a la forma de ejecución representada en el dibujo.

(0032) Mediante el conducto (1) se conduce amoniaco, a través del conducto (2) se conduce hidrógeno y a través del conducto (3) se conduce el aldehído alifático en el reactor de aminación (4) llenado del catalizador de hidrogenación de forma continua, que se hace funcionar por encima de las condiciones críticas del amoniaco. La descarga del reactor se retira por el conducto (5) y se conduce a un separador de alta presión, en el cual se produce una formación de una fase en forma de gas y en forma líquida. La fase de gas del separador de alta presión (6) se evacua a través del conducto (7). De la fase de gas evacuada que consiste fundamentalmente en amoniaco e hidrógeno y que contiene agua de reacción en pequeñas cantidades, se obtiene amoniaco y se devuelve a través del conducto (1) al proceso (no mostrado en la Figura 1). La fase líquida obtenida en el separador de alta presión (6) se evacua a través del conducto (8), se despresuriza a una presión normal mediante una regulación de posición (9) y se conduce a través del conducto (10) sin presión en el recipiente (11). Las proporciones en forma de gas que se forman en el proceso de despresurización, fundamentalmente, cantidades restantes de amoniaco disuelto e hidrógeno son excluidas hacia afuera a través del conducto (12). Dado el caso, se puede obtener amoniaco de la corriente retirada y puede devolverse junto con el amoniaco fresco a través del conducto (1) al reactor de aminación (4) (no mostrado en la Figura 1). A través del conducto (13) se retira la fase líquida desgasificada y a continuación, según el método conocido, se procesa mediante destilación (no mostrado en la Fig. 1).

(0033) A continuación se detalla el método conforme a la invención en base a algunos ejemplos.

Modelo experimental

(0034) La aminación reductiva se llevó a cabo en un catalizador de níquel comercial, portador de kieselgur con cromo como aditivo en un reactor tubular en el método de lodo. Como aldehído alifático se empleó una mezcla de aldehídos de cadena lineal n e iso-aldehídos C₁₃ y C₁₅ de cadena ramificada. El aldehído empleado, el amoniaco y el hidrógeno se separaron y al mismo tiempo se añadieron al lodo del reactor tubular de forma continua. A través de la cabeza del reactor tubular se extrajo el producto de reacción y se condujo a un separador de alta presión. El fluido que se produjo fue reducido a una presión normal mediante una regulación de posición y se llevó a un recipiente sin presión. El producto en bruto orgánico que se obtuvo fue analizado, a continuación, por vía cromatográfica en fase gaseosa.

(0035) Las condiciones de reacción y la adición continua de los materiales empleados se ajustaron según las condiciones de las siguientes tablas 1, 2 y 3.

(0036) En las tablas se indica igualmente la composición determinada por vía cromatográfica en fase gaseosa del producto orgánico, sin amoniaco y sin agua (en Fl.-%).

(0037) La mezcla de aldehído alifático usado para los experimentos en las tablas 1-3 presentó la siguiente composición típica (determinada por vía cromatográfica en fase gaseosa, indicaciones en Fl.-%):

C ₁₂ y C ₁₄ -KW	2,1
aldehído n-/i- C ₁₃	62,5
aldehído n-/i- C ₁₅	34,9
Cola C26-C30	0,5

Tabla 1: Aminación reductiva de una mezcla de aldehído n-iso-C₁₃/C₁₅ y análisis por vía cromatográfica en fase gaseosa de la amina alifática primaria en bruto obtenida en Fl.-% (sin amoniaco y sin agua)

	Ejemplo 1 (Comparación; Ejemplo 4 de GB 1,421,278)	Ejemplo 2 (Comparación; Indicaciones de la reivindicación 4 de GB 1,421,278)	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Cantidad de catalizador [ml]	1950	1950	1950	1950
Presión [MPa], total	12,7	12,7	13,0	13,0
Temperatura del catalizador [°C]	140	140	140	140
Empleo de hidrógeno [g/h]	30	30	31	30
Empleo de aldehído [g/h]	402	402	401	400
Empleo de amoniaco [g/h]	130	520	800	1500
V/Vh referido al aldehído [1/h]	0,25	0,25	0,25	0,25
Proporción molar aldehído/amoniaco	1:4	1:16	1:25	1:47
Análisis del producto				
Cabeza	0,1	2,9	0,6	0,2
C ₁₂ y C ₁₄ -KW	2,1	2,4	1,8	1,9
Alcoholes	0,1	0,5	0,4	0,7
Nitrilos	0,1	0,3	0,1	0,1
amina n-/i- C ₁₃	2,3	53,6	62,7	62,1
amina n-/i- C ₁₅	1,2	24,4	31,7	33,1
Sustancia de alta ebullición	94,1	15,9	2,7	1,9
Suma	100,00	100,00	100,00	100,00

- 5 (0038) Los ejemplos de comparación 1 y 2 muestran los resultados de la aminación reductiva de una mezcla de aldehído n-iso-C₁₃/C₁₅ bajo las condiciones que se describen en el documento GB 1,421,278 como adecuadas. Llama la atención la formación masiva de sustancias de alta ebullición, cuando se trabaja en las condiciones conocidas por el estado de la técnica. Cuando, al contrario, según los ejemplos 3 y 4 según la invención se aumenta la proporción molar del amoniaco respecto a la proporción del aldehído por encima de lo recomendado en el documento GB 1,421,278, la formación de sustancias de alta ebullición pueden reducirse en una medida notablemente inesperada.

Tabla 2: Aminación reductiva de una mezcla de aldehído n-iso-C₁₃/C₁₅ y análisis por vía cromatográfica en fase gaseosa de la amina alifática primaria en bruto obtenida en Fl.-% (sin amoniaco y sin agua)

	Ejemplo 5 (Comparación)	Ejemplo 6 (Comparación)	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11
Cantidad de catalizador [ml]	1950	1950	1950	1950	1950	1950	1950
Presión [MPa], total	12,7	12,7	13,0	13,0	13,0	13,0	16,0
Temperatura del catalizador [°C]	140	160	140	150	170	180	180
Empleo de hidrógeno [g/h]	30	30	30	29	30	30	30
Empleo de aldehído [g/h]	900	902	900	900	901	900	900
Empleo de amoniaco [g/h]	1140	1140	1500	1500	1500	1500	1500
V/Vh referido al aldehído [1/h]	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56
Proporción molar aldehído/amoniaco	1:16	1:16	1:21	1:21	1:21	1:21	1:21
Análisis del producto							
Cabeza	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
C ₁₂ y C ₁₄ -KW	1,7	1,9	1,8	1,8	1,9	2,0	2,0
Alcoholes	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3
Nitrilos	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
amina n-/i- C ₁₃	3,1	45,4	54,6	62,0	62,7	62,4	62,9
amina n-/i- C ₁₅	0,5	21,2	26,1	32,9	33,5	33,9	33,6
Sustancia de alta ebullición	94,4	31,2	17,2	3,0	1,6	1,4	1,1
Suma	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

- 15 (0039) El ejemplo de comparación 5 se ejecutó según las condiciones del ejemplo de comparación 1, con la excepción de que la carga del catalizador se elevó a 0,56 h⁻¹, un valor que igualmente se determina en el documento GB 1,421,278 en un ámbito adecuado. Frente al ejemplo de comparación 5, en el ejemplo de comparación 6 se eleva la temperatura de reacción al límite máximo mencionado en la reivindicación 1 del

documento GB 1,421,278. En ambos ajustes de reacción recomendados por el estado de la técnica se observa una formación de sustancias de alta ebullición que claramente no es razonable desde el punto de vista económico.

- 5 (0040) Si se trabaja según los ajustes de la reacción 7-11 conforme a la invención con una proporción molar mayor del amoniaco respecto al aldehído, puede reducirse la formación de sustancias de alta ebullición, y ello es aún más notable, cuanto mayor es la temperatura de reacción (ejemplos 7-10). Si según el ejemplo 11 se aumenta la presión frente al ejemplo 10 de 13 a 16 MPa, la formación de sustancias de alta ebullición puede reducirse aún más.
- 10 Tabla 3: Aminación reductiva de una mezcla de aldehído n-iso-C₁₃/C₁₅ y análisis por vía cromatográfica en fase gaseosa de la amina alifática primaria en bruto obtenida en Fl.-% (sin amoniaco y sin agua)

	Ejemplo 7 (de la tabla 2)	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14
Cantidad de catalizador [ml]	1950	1950	1950	1950
Duración de ejecución [h]	212	1708	1751	1847
Presión [MPa], total	13,0	13,0	13,0	13,0
Temperatura del catalizador [°C]	140	140	170	180
Empleo de hidrógeno [g/h]	30	30	30	30
Empleo de aldehído [g/h]	900	900	901	900
Empleo de amoniaco [g/h]	1500	1500	1500	1500
V/Vh referido al aldehído [1/h]	0,56	0,56	0,56	0,56
Proporción molar aldehído/amoniaco	1:21	1:21	1:21	1:21
Análisis del producto				
Cabeza	0,0	0,0	0,0	0,0
C ₁₂ y C ₁₄ -KW	1,8	2,0	1,9	2,1
Alcoholes	0,2	0,2	0,2	0,2
Nitrilos	0,1	0,1	0,1	0,1
amina n-/i- C ₁₃	54,6	34,6	62,1	62,6
amina n-/i- C ₁₅	26,1	15,0	33,6	33,2
Sustancia de alta ebullición	17,2	48,1	2,1	1,8
Suma	100,00	100,00	100,00	100,00

- 15 (0041) Las condiciones conforme a la invención además son adecuadas para compensar los efectos de envejecimiento del catalizador de lecho fijo. El ejemplo 7 muestra el comportamiento del catalizador de hidrogenación según un tiempo de funcionamiento de 212 h. Después de un tiempo de funcionamiento de en total 1708 h (ejemplo 12) se observa un aumento notable de productos de ebullición a causa del envejecimiento del catalizador. Como se representa en los ejemplos 13 y 14, el efecto de envejecimiento del catalizador de hidrogenación puede contrarrestarse cuando la temperatura de reacción se aumenta en un ámbito que está fuera
- 20 del ámbito de temperatura recomendado por el documento GB 1,421,278. Mediante el aumento de temperatura a lo largo del tiempo de funcionamiento, el efecto de envejecimiento del catalizador puede ser compensado y de este modo, se puede reducir la formación de sustancias de alta ebullición y la producción de aminas primarias C_{13/15} puede desarrollarse de forma económica y persistente.

REIVINDICACIONES

- 1^a.- Método continuo para la producción de aminas alifáticas primarias con 3 hasta 18 átomos de carbono mediante la conversión del correspondiente aldehído alifático con amoníaco e hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación, que se caracteriza por que la conversión se realiza sin disolventes a una proporción molar del aldehído alifático respecto del amoníaco de más de 1 a 16 por encima de la temperatura crítica y por encima de la presión crítica del amoníaco.
- 2^a.- Método según la reivindicación 1^a, que se caracteriza por que la proporción molar del aldehído alifático respecto al amoníaco asciende a 1 a al menos 18, preferiblemente de 1 a al menos 20.
- 3^a.- Método según la reivindicación 1^a ó 2^a, que se caracteriza por que la proporción molar del aldehído alifático respecto al amoníaco asciende a 1 a 18 hasta 1 a 60, especialmente de 1 a 20 hasta 1 a 50.
- 4^a.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1^a hasta 3^a, que se caracteriza por que la conversión se lleva a cabo a una temperatura por encima de 132,5°C hasta 190°C, especialmente por encima de 132,5°C hasta 180°C y muy especialmente preferible por encima de 160°C hasta 180°C.
- 5^a.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1^a hasta 4^a, que se caracteriza por que la conversión se lleva a cabo a una presión de 11,4 MPa hasta 20 MPa, especialmente por encima de 12,8 hasta 20 MPa y muy especialmente preferible de 13 hasta 18 MPa.
- 6^a.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1^a hasta 5^a, que se caracteriza por que los aldehídos alifáticos que han de ser convertidos contienen de 5 hasta 15 átomos de carbono en la molécula, preferiblemente, de 8 hasta 15.
- 7^a.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1^a hasta 6^a, que se caracteriza por que el catalizador de hidrogenación contiene, al menos, níquel, cobalto, platino, paladio, hierro, rodio o cobre.
- 8^a.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1^a hasta 7^a, que se caracteriza por que el catalizador de hidrogenación contiene un material portador.
- 9^a.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1^a hasta 8^a, que se caracteriza por que el catalizador de hidrogenación contiene como sustancias aditivas óxidos de calcio, bario, cinc, aluminio, circonio, cromo o mezclas de los mismos.
- 10^a.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1^a hasta 9^a, que se caracteriza por que como catalizador de hidrogenación se utiliza un catalizador de níquel que contiene de 20 hasta 60% en peso de níquel, de 20 hasta 70% en peso de kieselgur y de 10 hasta 20% en peso de cromo, respectivamente referidos al peso total del catalizador de hidrogenación, y dado el caso, sustancias de relleno con el resto hasta 100% en peso.
- 11^a.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1^a hasta 10^a, que se caracteriza por que los aldehídos alifáticos que han de ser convertidos se pueden usar como mezcla de aldehídos alifáticos con distintos índices de carbono.
- 12^a.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1^a hasta 11^a, que se caracteriza por que se utiliza una mezcla de iso-aldehídos de cadena lineal n y de cadena ramificada, que contienen 13 y 15 átomos de carbono en la molécula.
- 13^a.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1^a hasta 10^a, que se caracteriza por que como aldehído alifático se convierte el 3(4),8(9)-bis-formilo-triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano.

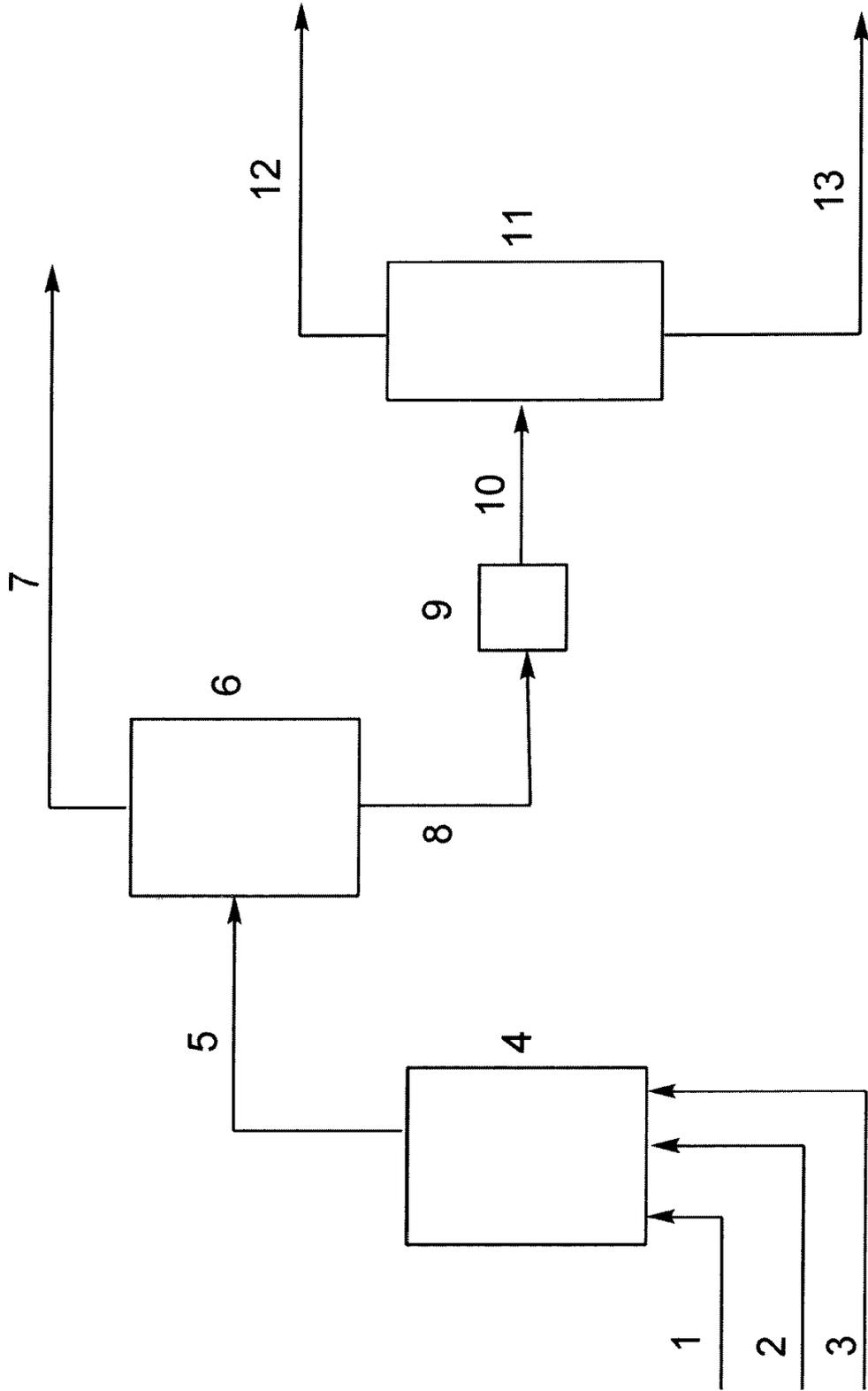


Figura 1