

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 365**

51 Int. Cl.:

**B01J 23/10** (2006.01)

**B01J 23/75** (2006.01)

**B01J 23/83** (2006.01)

**B01J 23/89** (2006.01)

**C07C 209/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2013** **E 13163578 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018** **EP 2749351**

54 Título: **Catalizador para una reacción de aminación reductora y utilizaciones del mismo**

30 Prioridad:

**26.12.2012 IN 4012DE2012**

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

**02.11.2018**

73 Titular/es:

**LOTTE CHEMICAL CORPORATION (100.0%)  
300, Olympic-ro, Songpa-gu  
Seoul, 05551, KR**

72 Inventor/es:

**KIM, KYUNG-JUN;  
BYUN, CHUN-SIK;  
KIM, JIN-HEUNG;  
KIM, HUI-CHAN y  
SEO, YOUNG-JONG**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

ES 2 688 365 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**

Catalizador para una reacción de aminación reductora y utilizaciones del mismo

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un compuesto de polietaramina.

10 Como es conocido en la técnica a la que pertenece la presente invención (en adelante, la "técnica relacionada"), la aminación reductora es uno de los procedimientos para obtener un derivado de alcano alifático en el que se introducen grupos amina mediante una reacción de aminación catalítica del derivado de alcano alifático en condiciones reductoras y en presencia de hidrógeno. Dicha aminación reductora se ha utilizado para preparar diversos compuestos de amina tales como polietaramina.

15 El compuesto de polietaramina es un compuesto que tiene por lo menos un grupo polioxialquileo, y se utiliza de diversas formas tales como agente de recubrimiento para generadores eólicos, aditivo para recubrimiento epoxi, aditivo para hormigón, etc., y se prepara generalmente mediante una reacción de aminación reductora utilizando un compuesto tal como un polialquilenglicol y compuestos similares como material de partida.

20 En dicha reacción de aminación reductora, se utiliza generalmente un catalizador basado en cobre (Cu)-níquel (Ni), y se han realizado múltiples ensayos para aumentar la productividad controlando la actividad catalítica mediante la utilización de cromo (Cr), titanio (Ti), circonio (Zr), cinc (Zn), molibdeno (Mo) y elementos similares como componente activo.

25 No obstante, la reacción de aminación reductora viene acompañada de los procesos de deshidrogenación, deshidratación e hidrogenación, y los catalizadores existentes divulgados anteriormente tienen el problema de que pierden la actividad fácilmente por la humedad formada durante la reacción de aminación reductora, o se produce una reacción secundaria por la excesiva humedad, y, en última instancia, la eficacia de la reacción disminuye.

30 Para compensar este problema, se ha utilizado un procedimiento de eliminación de la humedad formada durante la reacción desde el sistema de reacción llevando a cabo la reacción de aminación reductora en un proceso en continuo. No obstante, este proceso en continuo tiene la desventaja de que son necesarias instalaciones complejas y la eficacia de producción general disminuye.

35 Por lo tanto, se precisa urgentemente el desarrollo de un nuevo catalizador que presente un equilibrio de reacciones de deshidrogenación e hidrogenación y que pueda mantener la actividad catalítica incluso en un proceso en lotes para preparar un compuesto de polietaramina.

40 Un aspecto de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento de preparación de un compuesto de polietaramina que incluye una etapa de puesta en contacto de un derivado de poliéter con un compuesto de amina en presencia de hidrógeno y un catalizador para la reacción de aminación reductora que incluye cobalto e itrio como componentes activos.

45 Según una forma de realización de la presente invención, el catalizador puede incluir de 1 a 30 partes en peso de óxido de itrio, con respecto a 100 partes en peso de óxido de cobalto.

Además, el catalizador puede incluir adicionalmente paladio como componente activo.

50 A este respecto, el catalizador puede incluir de 1 a 30 partes en peso de óxido de itrio y de 0,01 a 50 partes en peso de óxido de paladio, con respecto a 100 partes en peso de óxido de cobalto.

Además, el catalizador puede incluir también un material de soporte sobre el que están soportados los componentes activos.

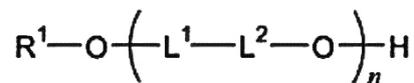
55 A este respecto, la etapa de puesta en contacto de un derivado de poliéter con un compuesto de amina puede llevarse a cabo en presencia de 0,5 a 40 partes en peso de compuesto de amina y de 0,05 a 5 partes en peso de hidrógeno, con respecto a 100 partes en peso del derivado de poliéter.

Además, la etapa puede llevarse a cabo a una temperatura de 20°C a 350°C y a una presión de 1 bar a 300 bar.

60 El derivado de poliéter es:

- Un compuesto de polioxialquileo representado por la fórmula química 2 siguiente:

[Fórmula química 2]



5 En la fórmula química 2,

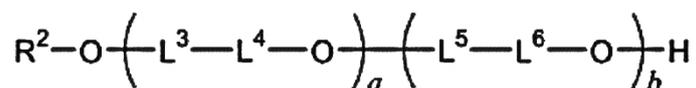
$L^1$  y  $L^2$  son independientemente un alquileo  $C_1-C_{10}$ , un alquenileno  $C_2-C_{10}$ , un alquinileno  $C_2-C_{10}$ , un cicloalquileno  $C_3-C_{10}$  o un arileno  $C_6-C_{30}$ ,

10  $R^1$  es hidrógeno, un grupo alquilo  $C_1-C_{18}$ , un grupo arilo  $C_6-C_{30}$  no sustituido o un grupo arilo  $C_6-C_{30}$  sustituido con un grupo alquilo  $C_1-C_{18}$  y

$n$  es un número entero de 1 a 500.

15 - Un compuesto de polioxialquileno representado por la fórmula química 3 siguiente:

[Fórmula química 3]



20

En la fórmula química 3,

$L^3$  a  $L^6$  son independientemente un alquileo  $C_1-C_{10}$ , un alquenileno  $C_2-C_{10}$ , un alquinileno  $C_2-C_{10}$ , un cicloalquileno  $C_3-C_{10}$  o un arileno  $C_6-C_{30}$ ,

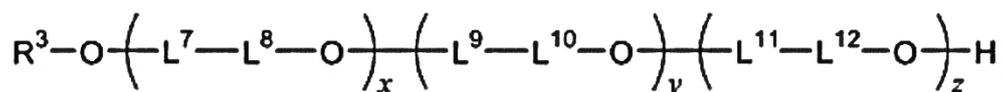
25  $R^2$  es hidrógeno, un grupo alquilo  $C_1-C_{18}$ , un grupo arilo  $C_6-C_{30}$  no sustituido o un grupo arilo  $C_6-C_{30}$  sustituido con un grupo alquilo  $C_1-C_{18}$  y

$a$  y  $b$  son independientemente un número entero de 1 a 500.

30

- Un compuesto de polioxialquileno representado por la fórmula química 4 siguiente:

[Fórmula química 4]



35

En la fórmula química 4,

$L^7$  a  $L^{12}$  son independientemente un alquileo  $C_1-C_{10}$ , un alquenileno  $C_2-C_{10}$ , un alquinileno  $C_2-C_{10}$ , un cicloalquileno  $C_3-C_{10}$  o un arileno  $C_6-C_{30}$ ,

40

$R^3$  es hidrógeno, un grupo alquilo  $C_1-C_{18}$ , un grupo arilo  $C_6-C_{30}$  no sustituido o un grupo arilo  $C_6-C_{30}$  sustituido con un grupo alquilo  $C_1-C_{18}$ ,

45  $y$  es un número entero de 2 a 500, y  $(x+z)$  es un número entero de 2 a 100.

Además, el compuesto de amina puede ser un compuesto de amina primaria o un compuesto de amina secundaria.

50 Otras formas de realización preferidas se definen en las reivindicaciones dependientes directamente o indirectamente de la reivindicación 1.

El catalizador puede mostrar una tasa de conversión de amina elevada debido a que puede mantener básicamente un equilibrio de reacción de deshidrogenación e hidrogenación y la actividad catalítica puede mantenerse especialmente incluso en presencia de humedad. En consecuencia, el catalizador puede utilizarse convenientemente para preparar un compuesto de polieteramina mediante una reacción de aminación reductora

55

no solo en un proceso de preparación en continuo, sino también en un proceso de preparación en lotes, independientemente de la existencia de humedad.

5 A continuación se explicará el catalizador para la reacción de aminación reductora y el procedimiento de preparación de un compuesto de polieteramina utilizando el mismo según la presente invención.

En primer lugar, en la totalidad de la presente memoria descriptiva, los términos "incluye" o "comprende" significan que incluyen cualquier componente (o constituyente, o etapa) sin ninguna limitación, y no deberán interpretarse como que excluyen o suprimen la adición de otros componentes.

10 En adelante se explicarán con mayor detalle catalizadores para la reacción de aminación reductora y un procedimiento de preparación de un compuesto de polieteramina utilizando los mismos, de forma que un experto en la materia relacionada pueda poner en práctica fácilmente la presente invención. No obstante, la presente invención puede realizarse de muchas formas diferentes y no está limitada a los ejemplos expuestos en la presente memoria descriptiva.

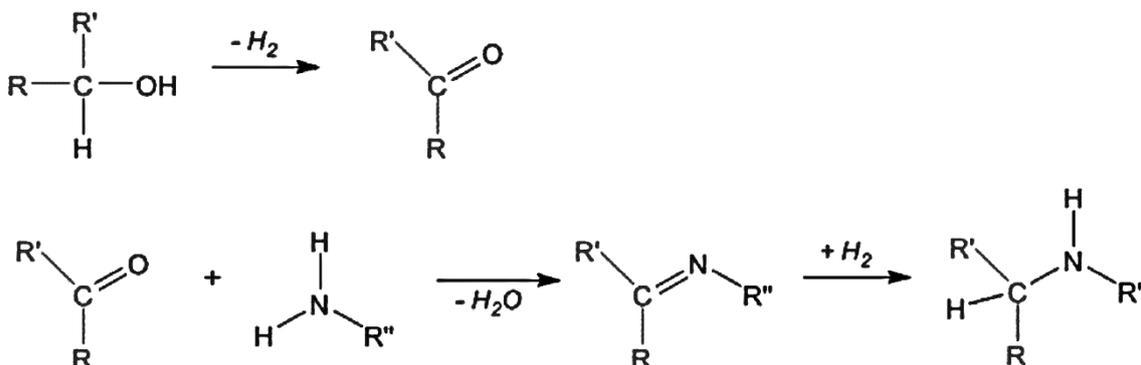
15 Además, a menos que se mencione de forma explícita en la totalidad de la presente memoria descriptiva, los términos técnicos utilizados en la presente memoria se utilizan solo para mencionar formas de realización específicas y no pretenden limitar la presente invención. Además, las formas del singular "un", "uno", "el" y "la" utilizadas en la presente memoria incluyen referentes plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

20 Además, el término "incluye" utilizado en la memoria descriptiva especifica características, áreas, esencias, etapas, mecanismos, elementos o componentes específicos y no excluye la existencia o la adición de características, áreas, esencias, etapas, mecanismos, elementos o componentes diferentes.

25 Además, "reacción de aminación reductora" o "aminación reductora" en la totalidad de la presente memoria descriptiva significan una serie de reacciones para formar un derivado de alcano alifático en el que se introducen grupos amina mediante la reacción de aminación catalítica de derivados de alcano alifáticos [por ejemplo, alcohol monohidroxílico o alcohol polihidroxílico, alcoholamina y derivados de los mismos (por ejemplo, epóxido, cetona, alquilenimina y compuestos similares)] en condiciones reductoras y en presencia de hidrógeno.

30 Por ejemplo, "reacción de aminación reductora" puede significar una serie de reacciones para formar un compuesto de amina mediante la deshidrogenación de un compuesto que incluye un grupo hidroxilo terminal a fin de formar un compuesto de aldehído, la puesta en contacto del compuesto de aldehído con un compuesto que incluye un grupo amina a fin de formar un compuesto de imina, que es un intermedio de reacción, y la puesta en contacto del compuesto de imina con hidrógeno a fin de añadir hidrógeno al mismo, tal como en el mecanismo de reacción siguiente.

40 [Mecanismo de reacción]



45 Además, "tasa de conversión de amina, en la totalidad de la memoria descriptiva, puede significar la tasa o el grado en el que el derivado de alcano alifático, el reactante de la "aminación reductora", se convierte en el compuesto de amina, el producto final.

50 Paralelamente, en el transcurso del estudio de la aminación reductora, los presentes inventores detectaron que cuando se lleva a cabo la reacción de aminación reductora en presencia del catalizador que incluye cobalto (Co) e itrio (Y) como componentes activos, la actividad catalítica puede conservarse incluso en presencia de humedad, especialmente mientras se mantiene apropiadamente el equilibrio de reacciones de deshidrogenación

e hidrogenación que se producen con la reacción. Además, los presentes inventores también detectaron que la reducción catalítica puede tener lugar sin problemas en el proceso de activación del catalizador junto con los efectos divulgados anteriormente cuando se utiliza el catalizador que incluye cobalto (Co), itrio (Y) y paladio (Pd) como componentes activos, completando así la presente invención.

5 Según la presente invención, se utiliza un catalizador para la reacción de aminación reductora que incluye cobalto (Co) e itrio (Y) como componentes activos.

10 En general, se han utilizado un catalizador basado en cobre (Cu)-níquel (Ni), un catalizador basado en níquel (Ni)-renio (Re), un catalizador basado en cobalto (Co)-níquel (Ni)-cobre (Cu) y catalizadores similares, y se han realizado ensayos para aumentar la actividad catalítica combinando cromo (Cr), titanio (Ti), circonio (Zr), cinc (Zn), molibdeno (Mo) y elementos similares con los catalizadores.

15 No obstante, los catalizadores existentes divulgados anteriormente tienen el problema de que pierden fácilmente la actividad por la humedad formada durante la reacción de aminación reductora, y la tasa de conversión de amina disminuye rápidamente.

20 El catalizador utilizado en el procedimiento de la presente invención, en cambio, incluye cobalto (Co) e itrio (Y) como componentes activos y tiene la ventaja de que la actividad catalítica puede conservarse incluso en presencia de humedad, especialmente mientras se mantiene apropiadamente el equilibrio de reacciones de deshidrogenación e hidrogenación que tienen lugar con la aminación reductora.

25 Dicho fenómeno puede relacionarse con la afinidad de los componentes activos incluidos en el catalizador. Es decir, los catalizadores existentes tales como el catalizador basado en cobre (Cu)-níquel (Ni) y catalizadores similares tienen una afinidad más fuerte por la humedad que por el compuesto de amina y el hidrógeno, los reactantes de la reacción de aminación reductora y, por lo tanto, tienden a perder la actividad catalítica por la humedad formada durante la reacción, y la tasa de conversión de amina disminuye rápidamente.

30 En cambio, el catalizador utilizado en el procedimiento de la presente invención puede conservar la actividad catalítica y muestra una tasa de conversión de amina elevada incluso aunque se forme humedad durante la reacción, debido a que el cobalto (Co) y el itrio (Y) incluidos en el catalizador tienen una afinidad más fuerte por el compuesto de amina y el hidrógeno que por la humedad.

35 Además, dado que el catalizador utilizado en el procedimiento de la presente invención incluye cobalto (Co) e itrio (Y) como componentes activos, puede mantener un equilibrio más estable en reacciones de deshidrogenación e hidrogenación que tienen lugar con la reacción de aminación reductora debido a su acción sinérgica.

40 Según una forma de realización de la presente invención, el catalizador incluye cobalto (Co) e itrio (Y) como componentes activos y preferentemente puede ser un compuesto ( $\text{CoO-Y}_2\text{O}_3$ ) que incluye óxido de cobalto (CoO) y óxido de itrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). El catalizador puede tener una composición de  $\text{CoO-Y}_2\text{O}_3$  después de un proceso de calcinación y puede convertirse en una composición que incluye (cobalto metálico)-(itrio metálico) por medio de condiciones de reducción catalítica. Dichos tipo de óxido o tipo metálico de componentes activos pueden utilizarse como catalizador en la reacción de aminación reductora.

45 A este respecto, el catalizador puede incluir de 1 a 30 partes en peso de óxido de itrio, preferentemente de 1 a 25 partes en peso de óxido de itrio y de forma más preferida de 3 a 20 partes en peso de óxido de itrio, con respecto a 100 partes en peso de óxido de cobalto. Es decir, es ventajoso incluir óxido de cobalto y óxido de itrio en la cantidad divulgada anteriormente a fin de obtener por lo menos un efecto mínimo debido a la acción sinérgica del cobalto y el itrio, considerando el grado de mejora de la actividad catalítica según la relación en peso del cobalto y el itrio.

50 A este respecto, según otra forma de realización de la presente invención, el catalizador puede incluir adicionalmente paladio (Pd) como componente activo.

55 Dado que el paladio (Pd) hace que la reducción catalítica tenga lugar con menos complicaciones durante el proceso de activación del catalizador debido a la acción sinérgica del cobalto y el itrio, y como apenas se ve afectado por la humedad formada durante la reacción de aminación reductora, puede mejorar finalmente la tasa de conversión de amina.

60 El paladio (Pd) puede incluirse en el catalizador en forma de óxido de paladio ( $\text{CoO-Y}_2\text{O}_3\text{-PdO}$ ).

65 Especialmente, según la presente invención, el catalizador puede incluir de 1 a 30 partes en peso de óxido de itrio, y de 0,01 a 50 partes en peso de óxido de paladio, preferentemente de 0,01 a 45 partes en peso de óxido de paladio y de forma más preferida de 0,1 a 45 partes en peso de óxido de paladio, con respecto a 100 partes en peso de óxido de cobalto. Es decir, es ventajoso incluir los componentes activos en la cantidad divulgada

anteriormente considerando el grado de mejora de la actividad catalítica según su relación en peso mientras se obtiene por lo menos un efecto mínimo debido a la acción sinérgica del cobalto, el itrio y el paladio.

5 A este respecto, el catalizador para la reacción de aminación reductora según la presente invención puede incluir adicionalmente un material de soporte.

10 Es decir, el catalizador puede ser un catalizador soportado en el que los componentes activos que incluyen cobalto e itrio están soportados sobre un determinado material de soporte y el catalizador puede incluir adicionalmente paladio como componente activo. Así, el catalizador soportado en el que los componentes activos están soportados sobre el material de soporte puede asegurar el área específica de los componentes activos y puede obtenerse un efecto equivalente incluso utilizando una cantidad relativamente pequeña de los componentes activos.

15 A este respecto, puede utilizarse cualquier material conocido en la técnica relacionada como material de soporte, siempre que no tenga una influencia negativa sobre la actividad de los componentes activos. Según una forma de realización de la presente invención, no obstante, el material de soporte puede ser  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2\text{-CrO}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ , bauxita, zeolita, almidón, ciclodextrina o un polímero sintético.

20 Como procedimiento para disponer los componentes activos divulgados anteriormente sobre el material de soporte pueden utilizarse procedimientos de disposición en soporte convencionales conocidos en la técnica relacionada tales como un procedimiento para disponer los componentes activos sobre un material de soporte deshidratado directamente, un procedimiento para el mezclado de los componentes activos y un material de soporte, la disposición en soporte de los componentes activos mediante un procedimiento de precipitación y la calcinación de los mismos y procedimientos similares.

25 A este respecto, el contenido de los componentes activos soportados sobre el material de soporte no está particularmente limitado debido a que puede determinarse considerando el intervalo de contenido que puede mostrar una actividad mínima y el efecto de reducción de la cantidad de los componentes activos según la utilización del material de soporte. Los componentes activos, no obstante, pueden estar incluidos en una cantidad de 1 o más partes en peso, preferentemente de 1 a 200 partes en peso y de forma más preferida de 10 a 150 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del material de soporte. A este respecto, el caso de incluir 100 partes en peso de los componentes activos con respecto a 100 partes en peso del material de soporte puede expresarse como que "los componentes activos están soportados en un 50% en peso".

35 Adicionalmente, el catalizador puede incluir además un compuesto cocatalizador para mejorar la actividad de los componentes activos divulgados anteriormente. El compuesto cocatalizador puede estar soportado sobre el material de soporte divulgado anteriormente junto con los componentes activos y puede utilizarse cualquier compuesto cocatalizador existente conocido en la técnica relacionada sin ninguna limitación particular.

40 A este respecto, dado que el catalizador puede prepararse según un procedimiento convencional conocido en la técnica relacionada, las características específicas del procedimiento de preparación no están particularmente limitadas.

45 El catalizador que incluye los componentes activos divulgados anteriormente puede prepararse mediante un procedimiento de precipitación. Como ejemplo no limitativo, un catalizador puede prepararse disolviendo nitrato de cobalto y nitrato de itrio en agua, añadiendo una solución de carbonato de sodio a lo anterior, a fin de precipitar una sal que incluye óxido de cobalto y óxido de itrio, y lavando, secando y calcinando la sal precipitada. Además, un catalizador puede prepararse añadiendo una solución acuosa de nitrato de paladio al catalizador calcinado preparado anteriormente y mezclando los mismos, y secando los mismos a una temperatura elevada.

50 Dicho catalizador puede utilizarse para preparar un derivado de alcano alifático con un extremo encapsulado con amina mediante la aminación reductora de derivados de alcano alifáticos tales como alcohol monohidroxílico. El catalizador puede utilizarse provechosamente para preparar un compuesto de polieteramina mediante la aminación reductora de un derivado de poliéter.

55 Paralelamente, según la presente invención, se proporciona un procedimiento de preparación de un compuesto de polieteramina que incluye una etapa de puesta en contacto de un derivado de poliéter con un compuesto de amina en presencia del catalizador para la reacción de aminación reductora divulgado anteriormente e hidrógeno.

60 Es decir, según la presente invención, se proporciona un procedimiento de preparación de un derivado de poliéter con un extremo encapsulado con amina mediante una reacción de aminación reductora de un derivado de poliéter en presencia del catalizador divulgado anteriormente.

65 En particular, como el procedimiento de preparación del compuesto de polieteramina según la presente invención

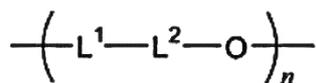
se lleva a cabo en presencia del catalizador divulgado anteriormente, tiene la ventaja de que la actividad del catalizador puede conservarse incluso aunque se forme agua (H<sub>2</sub>O) durante la reacción y el compuesto de polieteramina puede prepararse con una tasa de conversión de amina elevada. En consecuencia, el procedimiento de preparación según la presente invención puede aplicarse no solo a un proceso en continuo, sino también a un proceso en lotes, y es posible preparar el compuesto de polieteramina utilizando instalaciones de producción más simplificadas. Además, el procedimiento de preparación puede proporcionar una selectividad elevada para el compuesto de amina primaria que es industrialmente más útil.

A este respecto, según la presente invención, el procedimiento de preparación puede llevarse a cabo mediante una serie de reacciones que incluyen una reacción para formar un compuesto de aldehído mediante deshidrogenación del derivado de poliéter, una reacción para formar un compuesto de imina mediante la puesta en contacto del compuesto de aldehído con un compuesto de amina y una reacción de hidrogenación mediante la puesta en contacto del compuesto de imina con hidrógeno. En el procedimiento de preparación, no obstante, cada reacción divulgada anteriormente puede llevarse a cabo por separado o el procedimiento puede llevarse a cabo mediante una serie de reacciones en continuo indiferenciadas en condiciones de proceso y en eficacia de proceso. Es decir, el procedimiento de preparación puede llevarse a cabo mediante una serie de reacciones de aminación reductora en las que se pone en contacto un derivado de poliéter con un compuesto de amina en presencia del catalizador divulgado anteriormente e hidrógeno.

En la presente invención, un material (es decir, un reactante) para la aminación reductora utilizando el catalizador divulgado anteriormente es un derivado de poliéter, y puede proporcionar finalmente un compuesto con un extremo encapsulado con por lo menos un grupo amina (es decir, un compuesto de polieteramina).

El derivado de poliéter es un compuesto que incluye un grupo funcional que puede estar sustituido con el grupo amina, y una unidad de repetición de fórmula química 1.

[Fórmula química 1]



En la fórmula química 1,

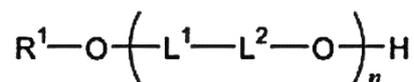
L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> son independientemente un alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un alquenileno C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, un alquinileno C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, un cicloalquileno C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> o un arileno C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> y

n es un número entero de 1 a 500.

A este respecto, "alquileo" significa un grupo funcional secundario derivado de un alcano lineal o ramificado; "alquenileno" significa un grupo funcional secundario derivado de un alqueno lineal o ramificado; "alquinileno" significa un grupo funcional secundario derivado de un alquino lineal o ramificado; "cicloalquileno" significa un grupo funcional secundario derivado de un cicloalcano; y "arileno" significa un grupo funcional secundario derivado de un areno.

Según una forma de realización de la presente invención, el derivado de poliéter es un compuesto de polioxialquileno representado por la fórmula química 2 siguiente.

[Fórmula química 2]



En la fórmula química 2,

L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> son independientemente un alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un alquenileno C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, un alquinileno C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, un cicloalquileno C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> o un arileno C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>,

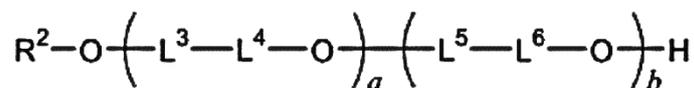
R<sup>1</sup> es hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> no sustituido o un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> sustituido con un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> y

n es un número entero de 1 a 500.

Según otra forma de realización de la presente invención, el derivado de poliéter es un compuesto de polioxialquileno representado por la fórmula química 3 siguiente.

[Fórmula química 3]

5



En la fórmula química 3,

10  $L^3$  a  $L^6$  son independientemente un alquileno  $C_1-C_{10}$ , un alquenileno  $C_2-C_{10}$ , un alquinileno  $C_2-C_{10}$ , un cicloalquileno  $C_3-C_{10}$  o un arileno  $C_6-C_{30}$ .

$R^2$  es hidrógeno, un grupo alquilo  $C_1-C_{18}$ , un grupo arilo  $C_6-C_{30}$  no sustituido o un grupo arilo  $C_6-C_{30}$  sustituido con un grupo alquilo  $C_1-C_{18}$  y

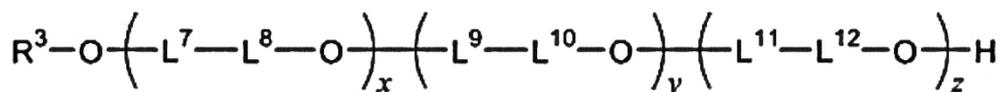
15

a y b son independientemente un número entero de 1 a 500.

Según otra forma de realización más de la presente invención, el derivado de poliéter puede ser un compuesto de polioxialquileno representado por la fórmula química 4 siguiente.

20

[Fórmula química 4]



25 En la fórmula química 4,

$L^7$  a  $L^{12}$  son independientemente un alquileno  $C_1-C_{10}$ , un alquenileno  $C_2-C_{10}$ , un alquinileno  $C_2-C_{10}$ , un cicloalquileno  $C_3-C_{10}$  o un arileno  $C_6-C_{30}$ ,

30  $R^3$  es hidrógeno, un grupo alquilo  $C_1-C_{18}$ , un grupo arilo  $C_6-C_{30}$  no sustituido o un grupo arilo  $C_6-C_{30}$  sustituido con un grupo alquilo  $C_1-C_{18}$ ,

y es un número entero de 2 a 500, y  $(x+z)$  es un número entero de 2 a 100.

35 Los compuestos de la fórmula química 2 a la fórmula química 4 divulgados anteriormente son compuestos de polioxialquileno que incluyen por lo menos un grupo terminal hidroxilo, y pueden utilizarse como el reactante en la reacción de aminación reductora según la presente invención.

40 A este respecto, en el procedimiento de preparación del compuesto de polieteramina según la presente invención, el derivado de poliéter reacciona con uno o más compuestos de amina.

Como compuesto de amina pueden utilizarse compuestos convencionales que incluyen un grupo amina sin limitación particular y, preferentemente, puede utilizarse un compuesto de amina primaria o un compuesto de amina secundaria. De forma más preferida, el compuesto de amina puede ser uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en amoniaco, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, etilendiamina, anilina, piperazina, aminoetilpiperazina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, isopropilamina, diisopropilamina, diisopropanolamina, etanolamina, dietanolamina y diisobutilenamina.

50 En la etapa de puesta en contacto del derivado de poliéter con el compuesto de amina, la relación en peso del reactante no está particularmente limitada debido a que puede determinarse dentro del intervalo en el que puedan llevarse a cabo una serie de reacciones de forma suficiente considerando la eficacia de la reacción. Según la presente invención, no obstante, puede ser ventajoso, en términos de mejora de la eficacia de la reacción, que la etapa se lleve a cabo en presencia de 0,5 a 40 partes en peso, preferentemente de 1 a 40 partes en peso, de forma más preferida de 1 a 35 partes en peso del compuesto de amina y de 0,05 a 5 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 3 partes en peso, de forma más preferida de 0,1 a 2 partes en peso de hidrógeno, con respecto a 100 partes en peso del derivado de poliéter.

Puede ser ventajoso en términos de mejora de la eficacia de la reacción que la etapa se lleve a cabo a una

temperatura de 20°C a 350°C y a una presión de 1 bar a 300 bar, preferentemente a una temperatura de 20°C a 300°C y a una presión de 1 bar a 250 bar, y de forma más preferida a una temperatura de 20°C a 250°C y a una presión de 1 bar a 220 bar.

5 Paralelamente, además de las etapas divulgadas anteriormente, el procedimiento de preparación del compuesto de polieteramina según la presente divulgación puede incluir adicionalmente una etapa convencional conocida en la técnica relacionada antes o después de cada una de las etapas divulgadas anteriormente.

10 A continuación, se proporcionan ejemplos preferidos para entender mejor la presente invención. No obstante, los ejemplos siguientes se presentan solo para ilustrar la presente invención, y la presente invención no está limitada a los mismos o por los mismos.

15 En primer lugar, los catalizadores de los ejemplos y los ejemplos comparativos se prepararon mediante los procedimientos siguientes (ejemplos 1-4 y ejemplos comparativos 1-2), y los compuestos de polieteramina se prepararon utilizando cada uno de los catalizadores (ejemplos 5-9 y ejemplos comparativos 3-4).

Y los resultados de los ejemplos y ejemplos comparativos se resumen en la tabla 1 siguiente.

20 A este respecto, "tasa de conversión de amina" significa la tasa (relación en peso) en la que el derivado de poliéter del material de partida se convierte en el compuesto de polieteramina, y el peso del compuesto de polieteramina se midió mediante el procedimiento de valoración según la medición del valor de amina total (norma ASTM D2074).

25 Además, "selectividad de amina primaria" significa la tasa (relación en peso) del compuesto de amina primaria en el producto, y se midió mediante el procedimiento de valoración según la medición del valor de amina primaria (norma ASTM D2074).

### Ejemplo 1

30 (Preparación del catalizador CoO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

A temperatura ambiente, aproximadamente 44,034 g de nitrato de cobalto y aproximadamente 0,525 g de nitrato de itrio se disolvieron en aproximadamente 400 g de agua y el procedimiento de precipitación se llevó a cabo inyectando una solución acuosa al 15% en peso de carbonato de sodio a una velocidad de aproximadamente 0,08 ml/s.

35 Después de que hubo pasado aproximadamente 1 hora, la sal formada se lavó y se filtró numerosas veces utilizando aproximadamente 500 ml de agua destilada y se secó a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 15 horas.

40 El catalizador CoO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (que incluye aproximadamente 6,03 partes en peso de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con respecto a 100 partes en peso de CoO) se obtuvo mediante el procedimiento que consiste en disponer la sal secada como anteriormente en un horno y elevar la temperatura del horno hasta aproximadamente 600°C con una velocidad de calentamiento de 300°C/h y calcinar la sal durante aproximadamente 4 horas a aproximadamente 600°C en atmósfera ambiental.

### Ejemplo 2

50 (Preparación del catalizador CoO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PdO)

A temperatura ambiente, aproximadamente 44,034 g de nitrato de cobalto y aproximadamente 0,525 g de nitrato de itrio se disolvieron en aproximadamente 400 g de agua y el procedimiento de precipitación se llevó a cabo inyectando una solución acuosa al 15% en peso de carbonato de sodio a una velocidad de aproximadamente 0,08 ml/s.

55 Después de que hubo pasado aproximadamente 1 hora, la sal formada se lavó y se filtró numerosas veces utilizando aproximadamente 500 ml de agua destilada y se secó a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 15 horas.

60 La sal secada como anteriormente se dispuso en un horno y se calcinó durante aproximadamente 4 horas a aproximadamente 600°C en atmósfera ambiental después de elevar la temperatura del horno hasta aproximadamente 600°C a una velocidad de calentamiento de aproximadamente 300°C/h.

65 El catalizador CoO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PdO (que incluye aproximadamente 6,03 partes en peso de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y aproximadamente 0,13 partes en peso de PdO con respecto a 100 partes en peso de CoO) se obtuvo mediante el procedimiento que consiste en añadir 20 ml de una solución acuosa en la que se habían disuelto aproximadamente 0,028 g de

nitrate de paladio a la sal calcinada y mezclarlas entre sí y secarlas a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 15 horas.

### Ejemplo 3

#### (Preparación del catalizador CoO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PdO)

A temperatura ambiente, aproximadamente 44,034 g de nitrato de cobalto y aproximadamente 0,525 g de nitrato de itrio se disolvieron en aproximadamente 400 g de agua y el procedimiento de precipitación se llevó a cabo inyectando una solución acuosa al 15% en peso de carbonato de sodio a una velocidad de aproximadamente 0,08 ml/s.

Después de que hubo pasado aproximadamente 1 hora, la sal formada se lavó y se filtró numerosas veces utilizando aproximadamente 500 ml de agua destilada y se secó a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 15 horas.

La sal secada como anteriormente se dispuso en un horno y se calcinó durante aproximadamente 4 horas a aproximadamente 600°C en atmósfera ambiental después de elevar la temperatura del horno hasta aproximadamente 600°C a una velocidad de calentamiento de aproximadamente 300°C/h.

El catalizador CoO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PdO (que incluye aproximadamente 6,03 partes en peso de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y aproximadamente 0,26 partes en peso de PdO con respecto a 100 partes en peso de CoO) se obtuvo mediante el procedimiento que consiste en añadir 20 ml de una solución acuosa en la que se habían disuelto aproximadamente 0,056 g de nitrato de paladio a la sal calcinada y mezclarlas entre sí y secarlas a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 15 horas.

### Ejemplo 4

#### (Preparación del catalizador soportado CoO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PdO)

A temperatura ambiente, aproximadamente 22,017 g de nitrato de cobalto y aproximadamente 0,2625 g de nitrato de itrio se disolvieron en aproximadamente 200 g de agua, se añadieron a los mismos 100 g de agua que incluían aproximadamente 6 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (producido por Aldrich) como material de soporte, y el procedimiento de precipitación se llevó a cabo inyectando una solución acuosa al 15% en peso de carbonato de sodio a una velocidad de aproximadamente 0,08 ml/s.

Después de que hubo pasado aproximadamente 1 hora, la sal formada se lavó y se filtró numerosas veces utilizando aproximadamente 500 ml de agua destilada y se secó a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 15 horas.

La sal secada como anteriormente se dispuso en un horno y se calcinó durante aproximadamente 4 horas a aproximadamente 600°C en atmósfera ambiental después de elevar la temperatura del horno hasta aproximadamente 600°C a una velocidad de calentamiento de aproximadamente 300°C/h.

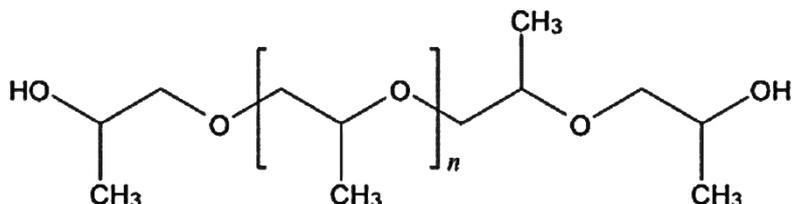
El catalizador CoO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PdO (que incluye aproximadamente 6,03 partes en peso de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y aproximadamente 0,13 partes en peso de PdO con respecto a 100 partes en peso de CoO) se obtuvo mediante el procedimiento que consiste en añadir 20 ml de una solución acuosa en la que se habían disuelto aproximadamente 0,014 g de nitrato de paladio a la sal calcinada y mezclarlas entre sí y secarlas a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 15 horas.

### Ejemplo 5

#### (Preparación del compuesto de polieteramina)

Se dispusieron aproximadamente 3,5 g del catalizador según el ejemplo 1 y aproximadamente 70 g de polipropilenglicol (producido por Aldrich, denominación del producto: PPG-1000, peso molecular promedio en número (Mn): aproximadamente 1000) representado por la fórmula química siguiente en un reactor de lotes de una capacidad de 200 ml.

[Fórmula química]



5 Subsiguientemente, se eliminó el oxígeno del reactor purgando con nitrógeno 5 veces y se inyectaron en el mismo aproximadamente 50 bar de hidrógeno a temperatura ambiente. Después, la activación del catalizador se llevó a cabo durante aproximadamente 1 hora después de elevar la temperatura del reactor hasta aproximadamente 250°C, y subsiguientemente se extrajo hidrógeno del reactor después de enfriar la temperatura del reactor a aproximadamente 80°C.

10 Y, después de enfriar la temperatura del reactor a aproximadamente 40°C, se inyectaron aproximadamente 23,8 g de amoníaco a aproximadamente -20°C acompañados de hidrógeno a fin de hacer que la presión en el reactor fuera de 50 bar (aproximadamente 34,0 partes en peso de amoníaco y aproximadamente 0,7 partes en peso de hidrógeno, con respecto a 100 partes en peso de PPG-1000). A continuación, se obtuvieron aproximadamente 28,7 g del compuesto de polieteramina (tasa de conversión de amina: aproximadamente el 41,0%, selectividad de la amina primaria: aproximadamente el 99,1%) mediante el procedimiento que consiste en elevar la temperatura del reactor hasta 220°C y hacer reaccionar el contenido a una presión de aproximadamente 200 bar durante aproximadamente 5 horas.

## 20 Ejemplo 6

### (Preparación del compuesto de polieteramina)

25 Se dispusieron aproximadamente 3,5 g del catalizador según el ejemplo 2 y aproximadamente 70 g de polietilenglicol (denominación del producto: PPG-1000, producido por Aldrich) de la misma forma que en el ejemplo 5 en un reactor de lotes de 200 ml de capacidad.

30 Subsiguientemente, se eliminó el oxígeno del reactor purgando con nitrógeno 5 veces y se inyectaron en el mismo aproximadamente 50 bar de hidrógeno a temperatura ambiente. A continuación, la activación del catalizador se llevó a cabo durante aproximadamente 1 hora después de elevar la temperatura del reactor hasta aproximadamente 250°C, y subsiguientemente se extrajo hidrógeno del reactor después de enfriar la temperatura del reactor a aproximadamente 80°C.

35 Y, después de enfriar la temperatura del reactor a aproximadamente 40°C, se inyectaron aproximadamente 18,0 g de amoníaco a aproximadamente -20°C acompañados de hidrógeno a fin de hacer que la presión en el reactor fuera de 50 bar (aproximadamente 25,7 partes en peso de amoníaco y aproximadamente 0,7 partes en peso de hidrógeno, con respecto a 100 partes en peso de PPG-1000). A continuación, se obtuvieron aproximadamente 69,5 g del compuesto de polieteramina (tasa de conversión de amina: aproximadamente el 99,2%, selectividad de la amina primaria: aproximadamente el 99,6%) mediante el procedimiento que consiste en elevar la temperatura del reactor hasta 220°C y hacer reaccionar el contenido a una presión de aproximadamente 180 bar durante aproximadamente 5 horas.

## Ejemplo 7

### 45 (Preparación del compuesto de polieteramina)

50 Se obtuvieron aproximadamente 69,65 g del compuesto de polieteramina (tasa de conversión de amina: aproximadamente el 99,5%, selectividad de la amina primaria: aproximadamente el 99,9%) sustancialmente según las mismas condiciones y el mismo procedimiento que en el ejemplo 5, excepto que la cantidad de amoníaco utilizada se modificó a 23,8 g (aproximadamente 34 partes en peso de amoníaco y aproximadamente 0,7 partes en peso de hidrógeno, con respecto a 100 partes en peso de PPG-1000) y la temperatura del reactor se elevó hasta 220°C y se hizo reaccionar el contenido a la presión de aproximadamente 200 bar durante aproximadamente 5 horas.

**Ejemplo 8**(Preparación del compuesto de polieteramina)

5 Se dispusieron aproximadamente 3,5 g del catalizador según el ejemplo 3 y aproximadamente 70 g de polietilenglicol (denominación del producto: PPG-1000, producido por Aldrich) de forma similar al ejemplo 5 en un reactor de lotes de 200 ml de capacidad.

10 Subsiguientemente, se eliminó el oxígeno del reactor purgando con nitrógeno 5 veces y se inyectaron en el mismo aproximadamente 50 bar de hidrógeno a temperatura ambiente. A continuación, la activación del catalizador se llevó a cabo durante aproximadamente 1 hora después de elevar la temperatura del reactor hasta aproximadamente 250°C, y subsiguientemente se extrajo hidrógeno del reactor después de enfriar la temperatura del reactor a aproximadamente 80°C.

15 Y, después de enfriar la temperatura del reactor a aproximadamente 40°C, se inyectaron aproximadamente 18,0 g de amoniaco a aproximadamente -20°C acompañados de hidrógeno a fin de hacer que la presión en el reactor fuera de 50 bar (aproximadamente 25,7 partes en peso de amoniaco y aproximadamente 0,7 partes en peso de hidrógeno, con respecto a 100 partes en peso de PPG-1000). A continuación, se obtuvieron aproximadamente 69,7g del compuesto de polieteramina (tasa de conversión de amina: aproximadamente el 99,5%, selectividad de la amina primaria: aproximadamente el 99,9%) mediante el procedimiento que consiste en elevar la temperatura del reactor hasta 220°C y hacer reaccionar el contenido a una presión de aproximadamente 180 bar durante aproximadamente 5 horas.

**Ejemplo 9**

25

(Preparación del compuesto de polieteramina)

30 Se dispusieron aproximadamente 3,5 g del catalizador según el ejemplo 4 y aproximadamente 70 g de polietilenglicol (denominación del producto: PPG-1000, producido por Aldrich) de forma similar al ejemplo 5 en un reactor de lotes de 200 ml de capacidad.

35 Subsiguientemente, se eliminó el oxígeno del reactor purgando con nitrógeno 5 veces y se inyectaron en el mismo aproximadamente 50 bar de hidrógeno a temperatura ambiente. A continuación, la activación del catalizador se llevó a cabo durante aproximadamente 1 hora después de elevar la temperatura del reactor hasta aproximadamente 250°C, y subsiguientemente se extrajo hidrógeno del reactor después de enfriar la temperatura del reactor a aproximadamente 80°C.

40 Y, después de enfriar la temperatura del reactor a aproximadamente 40°C, se inyectaron aproximadamente 23,8 g de amoniaco a aproximadamente -20°C acompañados de hidrógeno a fin de hacer que la presión en el reactor fuera de 50 bar (aproximadamente 34 partes en peso de amoniaco y aproximadamente 0,7 partes en peso de hidrógeno, con respecto a 100 partes en peso de PPG-1000). A continuación, se obtuvieron aproximadamente 69,65 g del compuesto de polieteramina (tasa de conversión de amina: aproximadamente el 99,5%, selectividad de la amina primaria: aproximadamente el 99,5%) mediante el procedimiento que consiste en elevar la temperatura del reactor hasta 220°C y hacer reaccionar el contenido a una presión de aproximadamente 200 bar durante aproximadamente 5 horas.

**Ejemplo comparativo 1**

50

(Preparación del catalizador CoO)

A temperatura ambiente, aproximadamente 44,034 g de nitrato de cobalto se disolvieron en aproximadamente 400 g de agua y el procedimiento de precipitación se llevó a cabo inyectando una solución acuosa al 15% en peso de carbonato de sodio a una velocidad de aproximadamente 0,08 ml/s.

55 Después de que hubo pasado aproximadamente 1 hora, la sal formada se lavó y se filtro numerosas veces utilizando aproximadamente 500 ml de agua destilada y se secó a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 15 h.

60 Se obtuvo el catalizador CoO mediante el procedimiento que consiste en disponer la sal secada como anteriormente en un horno, elevar la temperatura del horno hasta aproximadamente 600°C a una velocidad de calentamiento de aproximadamente 300°C/h, y calcinar la sal durante aproximadamente 4 horas a aproximadamente 600°C a atmósfera ambiente.

**Ejemplo comparativo 2**(Preparación del catalizador (CuO-NiO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

5 A temperatura ambiente se disolvieron aproximadamente 9,437 g de nitrato de cobre y aproximadamente 3,893 g de nitrato de níquel en aproximadamente 400 g de agua, y se incorporaron a los mismos aproximadamente 5 g de óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). El procedimiento de precipitación se llevó a cabo inyectando una solución acuosa al 15% en peso de carbonato de sodio con una velocidad de aproximadamente 0,03 ml/s.

10 Después de que hubo pasado aproximadamente 1 hora, la sal formada se lavó y se filtro numerosas veces utilizando aproximadamente 500 ml de agua destilada y se secó a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 15 horas.

15 El catalizador (CuO-NiO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (que incluye aproximadamente 20 partes en peso de NiO, con respecto a 100 partes en peso de CoO) se obtuvo mediante el procedimiento que consiste en disponer la sal secada como anteriormente en un horno, elevar la temperatura del horno hasta aproximadamente 450°C con una velocidad de calentamiento de 300°C/h, y calcinar la sal durante aproximadamente 4 horas a aproximadamente 450°C en atmósfera ambiente.

**Ejemplo comparativo 3**(Preparación del compuesto de polieteramina)

25 Se dispusieron aproximadamente 3,5 g del catalizador según el ejemplo comparativo 1 y aproximadamente 70 g de polietilenglicol (denominación del producto: PPG-1000, producido por Aldrich) de forma similar al ejemplo 5 en un reactor de lotes de 200 ml de capacidad.

30 Subsiguientemente, se eliminó el oxígeno del reactor purgando con nitrógeno 5 veces y se inyectaron en el mismo aproximadamente 50 bar de hidrógeno a temperatura ambiente. A continuación, la activación del catalizador se llevó a cabo durante aproximadamente 1 hora después de elevar la temperatura del reactor hasta aproximadamente 250°C, y subsiguientemente se extrajo hidrógeno del reactor después de enfriar la temperatura del reactor a aproximadamente 80°C.

35 Y, después de enfriar la temperatura del reactor a aproximadamente 40°C, se inyectaron aproximadamente 23,8 g de amoníaco a aproximadamente -20°C acompañados de hidrógeno a fin de hacer que la presión en el reactor fuera de 50 bar (aproximadamente 34 partes en peso de amoníaco y aproximadamente 0,7 partes en peso de hidrógeno, con respecto a 100 partes en peso de PPG-1000). A continuación, se obtuvieron aproximadamente 10,64 g del compuesto de polieteramina (tasa de conversión de amina: aproximadamente el 15,2%, selectividad de la amina primaria: aproximadamente el 94,0%) mediante el procedimiento que consiste en elevar la temperatura del reactor hasta 220°C y hacer reaccionar el contenido a una presión de aproximadamente 200 bar durante aproximadamente 5 horas.

**Ejemplo comparativo 4**(Preparación del compuesto de polieteramina)

45 Se dispusieron aproximadamente 3,5 g del catalizador según el ejemplo comparativo 2 y aproximadamente 70 g de polietilenglicol (denominación del producto: PPG-1000, producido por Aldrich) de forma similar al ejemplo 5 en un reactor de lotes de 200 ml de capacidad.

50 Subsiguientemente, se eliminó el oxígeno del reactor purgando con nitrógeno 5 veces y se inyectaron en el mismo aproximadamente 50 bar de hidrógeno a temperatura ambiente. A continuación, la activación del catalizador se llevó a cabo durante aproximadamente 1 hora después de elevar la temperatura del reactor hasta aproximadamente 250°C, y subsiguientemente se extrajo hidrógeno del reactor después de enfriar la temperatura del reactor a aproximadamente 80°C.

60 Y, después de enfriar la temperatura del reactor a aproximadamente 40°C, se inyectaron aproximadamente 23,8 g de amoníaco a aproximadamente -20°C acompañados de hidrógeno a fin de hacer que la presión en el reactor fuera de 50 bar (aproximadamente 34 partes en peso de amoníaco y aproximadamente 0,7 partes en peso de hidrógeno, con respecto a 100 partes en peso de PPG-1000). A continuación, se obtuvieron aproximadamente 4,12 g del compuesto de polieteramina (tasa de conversión de amina: aproximadamente el 5,9%, selectividad de la amina primaria: aproximadamente el 2%) mediante el procedimiento que consiste en elevar la temperatura del reactor hasta 220°C y hacer reaccionar el contenido a una presión de aproximadamente 200 bar durante aproximadamente 5 horas.

65

[Tabla 1]

	Catalizador	Temperatura de reacción (°C)	Presión de reacción (bar)	Cantidad de amoniaco utilizado (g)	Tasa de conversión de amina (%)	Selectividad de la amina primaria (%)
Ejemplo 5	Ejemplo 1 (CoO-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	220	200	23,8	41,0	99,1
Ejemplo 6	Ejemplo 2 (CoO-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PdO) PdO 0,13 PEP*)	220	180	18,0	99,2	99,6
Ejemplo 7	Ejemplo 2 (CoO-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PdO) PdO 0,13 PEP)	220	180	23,8	99,5	99,9
Ejemplo 8	Ejemplo 3 (CoO-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PdO) PdO 0,26 PEP)	220	180	18,0	99,5	99,9
Ejemplo 9	Ejemplo 4 (CoO-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PdO, soportado)	220	200	23,8	99,5	99,5
Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 1 (CoO)	220	200	23,8	15,2	94,0
Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 2 (CuO-NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	220	200	23,8	5,9	2,0

\*PEP = partes en peso

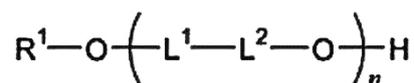
- 5 Como se reconoce en los ejemplos y los ejemplos comparativos, los procedimientos de preparación de los ejemplos comparativos 3 y 4, que utilizan los catalizadores de los ejemplos comparativos 1 y 2 muestran una baja tasa de conversión de amina, inferior al 20%. Es decir, se reconoce que los catalizadores existentes tales como los ejemplos comparativos 3 y 4 reducen rápidamente su actividad catalítica si existe humedad en el reactor y la eficacia general de la reacción de aminación disminuye.
- 10 En cambio, los procedimientos de preparación de los ejemplos 5-9, utilizando los catalizadores muestran no solo una tasa de conversión de amina elevada, sino también una selectividad elevada en el compuesto de amina primaria que es industrialmente más útil.
- 15 Y, como se aprecia en los ejemplos 6 y 7, se reconoce que la tasa de conversión de amina y la selectividad de la amina primaria puede mejorarse aumentando la cantidad de amoniaco utilizada dentro del intervalo preferido.
- 20 Además, se reconoce que el catalizador soportado que incluye el material de soporte como el ejemplo 9 puede mostrar una tasa de conversión de amina que es equivalente a otros ejemplos, incluso cuando el contenido de los componentes activos se reduce a casi la mitad.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un compuesto de polieteramina que incluye una etapa de poner en contacto un derivado de poliéter con un compuesto de amina en presencia de hidrógeno y un catalizador para una reacción de aminación reductora que incluye cobalto e itrio como componentes activos, en el que el derivado de poliéter es

- un compuesto de polioxialquileno representado por la fórmula química 2 siguiente:

[Fórmula química 2]



en la fórmula química 2,

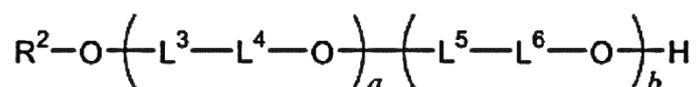
$L^1$  y  $L^2$  son independientemente un alquileno  $C_1-C_{10}$ , un alquenileno  $C_2-C_{10}$ , un alquinileno  $C_2-C_{10}$ , un cicloalquileno  $C_3-C_{10}$  o un arileno  $C_6-C_{30}$ ,

$R^1$  es hidrógeno, un grupo alquilo  $C_1-C_{18}$ , un grupo arilo  $C_6-C_{30}$  no sustituido o un grupo arilo  $C_6-C_{30}$  sustituido por un grupo alquilo  $C_1-C_{18}$ , y

$n$  es un número entero de 1 a 500, o

- un compuesto de polioxialquileno representado por la fórmula química 3 siguiente:

[Fórmula química 3]



en la fórmula química 3,

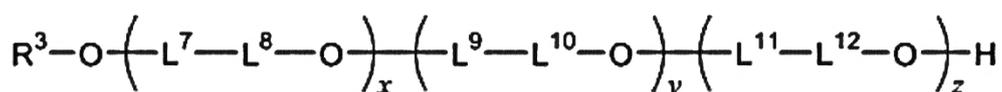
$L^3$  a  $L^6$  son independientemente un alquileno  $C_1-C_{10}$ , un alquenileno  $C_2-C_{10}$ , un alquinileno  $C_2-C_{10}$ , un cicloalquileno  $C_3-C_{10}$  o un arileno  $C_6-C_{30}$ ,

$R^2$  es hidrógeno, un grupo alquilo  $C_1-C_{18}$ , un grupo arilo  $C_6-C_{30}$  no sustituido o un grupo arilo  $C_6-C_{30}$  sustituido por un grupo alquilo  $C_1-C_{18}$ , y

$a$  y  $b$  son independientemente un número entero de 1 a 500, o

- un compuesto de polioxialquileno representado por la fórmula química 4 siguiente:

[Fórmula química 4]



en la fórmula química 4,

$L^7$  a  $L^{12}$  son independientemente un alquileno  $C_1-C_{10}$ , un alquenileno  $C_2-C_{10}$ , un alquinileno  $C_2-C_{10}$ , un cicloalquileno  $C_3-C_{10}$  o un arileno  $C_6-C_{30}$ ,

$R^3$  es hidrógeno, un grupo alquilo  $C_1-C_{18}$ , un grupo arilo  $C_6-C_{30}$  no sustituido o un grupo arilo  $C_6-C_{30}$  sustituido por un grupo alquilo  $C_1-C_{18}$ , e

$y$  es un número entero de 2 a 500, y  $(x+z)$  es un número entero de 2 a 100.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador incluye 1 a 30 partes en peso de óxido de

itrio, sobre la base de 100 partes en peso de óxido de cobalto.

- 5 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador incluye además un material de soporte sobre el que se soportan los componentes activos.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador incluye además paladio como un componente activo.
- 10 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el catalizador incluye 1 a 30 partes en peso de óxido de itrio y 0,01 a 50 partes en peso de óxido de paladio, sobre la base de 100 partes en peso de óxido de cobalto.
6. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el catalizador incluye además un material de soporte sobre el que se soportan los componentes activos.
- 15 7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa se lleva a cabo en presencia de 0,5 a 40 partes en peso del compuesto de amina y 0,05 a 5 partes en peso de hidrógeno, sobre la base de 100 partes en peso del derivado de poliéter.
- 20 8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa se lleva a cabo a una temperatura de 20°C a 350°C y a una presión de 1 bar a 300 bar.
9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto de amina es un compuesto de amina primaria o un compuesto de amina secundaria.
- 25 10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto de amina es uno o más compuestos seleccionados de entre el grupo que consiste en amoníaco, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, etilendiamina, anilina, piperazina, aminoetilpiperazina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, isopropilamina, diisopropilamina, diisopropanolamina, etanolamina, dietanolamina y diisobutilenamina.