

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 696**

51 Int. Cl.:

C08G 65/325 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2015 PCT/EP2015/078126**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2016 WO16091643**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2015 E 15801870 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 3230342**

54 Título: **Procedimiento para preparar una polieteramina**

30 Prioridad:

12.12.2014 EP 14197758

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

17.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WIGBERS, CHRISTOF WILHELM;
MAEGERLEIN, WOLFGANG;
KRUG, THOMAS y
MELDER, JOHANN-PETER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 748 696 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar una polieteramina.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una polieteramina haciendo reaccionar un poliéter alcohol previamente sintetizado en presencia de un compuesto básico de potasio como catalizador, con amoníaco en presencia de hidrógeno, y de un catalizador en uno o más reactores.

Los productos del procedimiento se usan, entre otras cosas, en aplicaciones de poliuretano, poliurea y epoxi. Se utilizan, por ejemplo, para curar resinas epoxídicas, por ejemplo, en la fabricación de palas de rotor para plantas de energía eólica, así como en la fabricación de recubrimientos, pegamentos y adhesivos. Además, se utilizan en la obtención de petróleo y en la industria de la construcción.

10 El documento WO 2011/067199 A1 (BASF SE) se refiere a ciertos catalizadores que contienen óxido de aluminio, cobre, níquel, cobalto y estaño y a su uso en procedimientos para la preparación de una amina a partir de un alcohol primario o secundario, aldehído y/o cetona. La preparación de polieteraminas a partir de poliéter alcoholes y amoníaco correspondientes se menciona en general en la página 26, líneas 1 a 5.

15 El documento EP 696 572 A1 (BASF AG) se refiere a hidrogenaciones aminantes utilizando catalizadores de $ZrO_2/CuO/NiO/MoO_3$. La preparación de polieteraminas a partir de los correspondientes poliéter alcoholes y agentes de aminación como el amoníaco se enseña y se describe en general en el Ejemplo 9 (página 11).

El documento WO 09/092724 A1 (BASF SE) enseña reactores para llevar a cabo reacciones a alta presión y, entre otras cosas, un procedimiento para preparar polieteraminas a partir de los correspondientes poliéter alcoholes y amoníaco, que se lleva a cabo en dichos reactores.

20 El documento EP 1 028 138 A2 (BASF Corp.) describe la preparación de poliéter alcoholes a partir de los correspondientes óxidos de alquileo mediante polimerización en presencia de catalizadores alcalinos tales como, por ejemplo, hidróxido de potasio, es decir, un compuesto de potasio. El catalizador alcalino en el producto bruto se neutraliza por medio de un ácido carboxílico, la separación de la sal resultante, por ejemplo, la sal de potasio, no se propaga como una etapa adicional (véanse, por ejemplo, los párrafos [0002], [0003] y [0004]).

25 En el documento WO 07/096317 A1 (BASF AG), se describe que un contenido de potasio en poliéter alcoholes es desfavorable para aplicaciones de espuma (véanse, por ejemplo, los párrafos [0002] y [0003]). Este documento no enseña nada acerca de la producción de polieteraminas.

30 El documento US 3.580.952 A (Farbwerke Hoechst AG) se refiere a una preparación de polieteramina haciendo reaccionar óxido de polipropileno con amoníaco y enseña la separación de sales del producto recién después de la reacción de aminación (véase, por ejemplo, el resumen).

Los documentos JP 49 014 158 B y JP 49 014 159 B (ambos de Mitsui Toatsu Chem., Inc.) describen una aminación de poliéter alcoholes a polieteraminas, en donde no tiene lugar la separación de KOH de los poliéter alcoholes antes de la aminación.

35 El documento WO 2011/087793 A1 (Huntsman Petrochemical LLC) se refiere a las eteraminas y a su uso como intermedios en la preparación de polímeros. Se menciona el uso de catalizadores alcalinos en la alcoxilación de alcoholes polivalentes (página 7, líneas 3-6) y también la posibilidad de separar estos catalizadores del producto crudo después de la reacción de alcoxilación, por ejemplo, por destilación al vacío (página 7, líneas 6-9) o por neutralización con ácidos, por ejemplo, ácido oxálico, o por tratamiento con silicato de magnesio seguido de filtración (página 7, líneas 23-25, = primera oración del párrafo [0027]).

40 En la preparación de poliéter alcoholes a partir de un alcohol mono- o polivalente por reacción con un óxido de alquileo o varios óxidos de alquileo, por ejemplo, al hacer reaccionar monopropilen- o dipropilenglicol con óxido de propileno, se usan a menudo catalizadores básicos. En el caso de los catalizadores básicos, se trata en particular de compuestos de metales alcalinos, muy especialmente, de compuestos de sodio o de potasio, por ejemplo, alcoholatos de metales alcalinos que tienen en general 1 a 4 átomos de C en el radical alcoholato, tales como, por ejemplo, metilato de sodio o de potasio, etilato de sodio o de potasio, isopropilato de sodio o de potasio, tert-butilato de sodio o de potasio, o mezclas de ellos. En el caso de los catalizadores básicos, se trata, además, particularmente de hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo, hidróxido de sodio, de potasio, de calcio o de bario.

Con máxima preferencia, se usa hidróxido de potasio como catalizador básico.

50 Después de la reacción, el catalizador básico generalmente se separa mediante la adición de adsorbentes tales como, por ejemplo, silicato de magnesio, seguido de filtración o primero se neutraliza por medio de un ácido y las sales resultantes se eliminan por filtración, opcionalmente con la ayuda de adsorbentes, tales como, por ejemplo, silicato de magnesio. Para neutralización, se usan ácidos orgánicos tales como, por ejemplo, ácido acético o ácidos inorgánicos tales como, por ejemplo, ácido sulfúrico o ácido fosfórico.

En el contexto de la presente invención, son importantes los poliéter alcoholes que se han preparado con la ayuda de compuestos de sodio o de potasio, especialmente compuestos de potasio, como catalizadores básicos. Después de la eliminación del catalizador de sodio o de potasio, por ejemplo, con la ayuda de uno de los métodos antes mencionados, en general queda en los poliéter alcoholes producidos un contenido residual más o menos alto de iones sodio o potasio.

Se ha observado que, en el curso de, por ejemplo, la reacción continua de un poliéter alcohol con amoníaco en un catalizador, por ejemplo, un catalizador de lecho fijo, especialmente un catalizador de cobre soportado con óxido de aluminio, dióxido de zirconio u óxido de cromo, se disminuye constantemente la actividad del catalizador de aminación. Durante la producción, por lo tanto, la temperatura de producción debe incrementarse en cada caso a lo largo del tiempo para compensar la pérdida de actividad del catalizador y lograr la conversión conforme a la especificación (índices de amina, grado de aminación). El aumento necesario de temperatura a menudo se asocia con un aumento de reacciones secundarias indeseables (por ejemplo, la escisión de las cadenas de éter para formar fragmentos aminados más cortos que pueden reaccionar a subproductos no deseados como, por ejemplo, dimetilmorfolina, o una mayor formación de aminas secundarias o terciarias). Una vez que se ha alcanzado la temperatura de reacción máxima posible o razonable, el catalizador se puede liberar de residuos enjuagando con un disolvente adecuado como, por ejemplo, agua y/o amoníaco, si se va a seguir utilizando. Después de tal enjuague, por ejemplo, enjuague con agua, el catalizador nuevamente alcanza una actividad mucho mayor o incluso la actividad original y la especificación del índice de amina de las polieteraminas se alcanza nuevamente a temperaturas más bajas.

La presente invención tenía por objeto mejorar la rentabilidad de los procedimientos anteriores para la preparación de polieteraminas a partir de poliéter alcoholes, que se prepararon en presencia de un compuesto básico de potasio como catalizador, y remediar una desventaja o varias desventajas de la técnica anterior. Deben encontrarse medidas que sean técnicamente fáciles de llevar a cabo y que permitan que el procedimiento se lleve a cabo con alta rotación, alto rendimiento, rendimientos en el espacio-tiempo, selectividad con preferiblemente una alta estabilidad mecánica del catalizador, por ejemplo, cuerpo catalizador conformado.

Se ha descubierto que, al evitar, al menos reducir, los iones potasio en el poliéter alcohol utilizado, la actividad del catalizador puede mantenerse por más tiempo. Los iones sodio y los iones potasio actúan en la aminación, por ejemplo, continua, del poliol como veneno del catalizador (presumiblemente por su deposición en el catalizador). Además, los compuestos de sodio y de potasio depositados, por ejemplo, mediante una purga de agua y/o de amoníaco, del reactor o reactores en los que se encuentra el catalizador, se eliminan, y así se puede restaurar la actividad del catalizador. Esto se logra más rápido (tiempo de enjuague) y con más ahorro de catalizador, cuanto más se reduce el contenido de iones sodio y potasio en los poliéter alcoholes utilizados.

Por consiguiente, se ha encontrado un procedimiento para producir una polieteramina haciendo reaccionar un poliéter alcohol previamente sintetizado en presencia de un compuesto básico de potasio como un catalizador con amoníaco en presencia de hidrógeno y de un catalizador en uno o más reactores, caracterizado porque el poliéter alcohol utilizado tiene un contenido de iones potasio de ≤ 20 ppm en peso.

Al evitar los frecuentes ciclos de enjuague del catalizador o al extender los tiempos de producción entre dos enjuagues, se logra una ganancia de capacidad. Además, la alta actividad más prolongada del catalizador se puede producir a temperaturas más bajas, aumentando así la selectividad (es decir, evitando reacciones secundarias) y eliminando aún más la temperatura de reacción de las temperaturas máximas permitidas por seguridad (si la temperatura es demasiado alta, pueden ser posibles reacciones de soplado). Alternativamente, a cierta temperatura por el procedimiento de la invención, se impulsa una mayor carga de catalizador (kg de poliéter alcohol/(l_{cat.} · h)).

En el caso del compuesto básico de potasio, se trata, por ejemplo, hidróxido de potasio o alcóxidos de potasio tales como, por ejemplo, metilato, etilato, isopropilato o terc-butilato de potasio, en particular hidróxido de potasio.

El poliéter alcohol utilizado tiene especialmente un contenido de iones potasio de ≤ 20 ppm en peso, preferiblemente en el intervalo de 0 a <20 ppm en peso, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 18 ppm en peso, más preferiblemente ≤ 15 ppm en peso, más preferiblemente <10 ppm en peso, con máxima preferencia, <8 ppm en peso, por ejemplo, en el intervalo de 2 a 7 ppm en peso, en base a (en cada caso calculado en poliéter alcohol 100% puro).

Dicho contenido de iones potasio en el poliéter alcohol puede lograrse por medios conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, del documento EP 1 028 138 A2 (BASF Corp.), allí especialmente el párrafo [0002], o del documento WO 2011/087793 A1 (Huntsman Petrochemical LLC), allí especialmente la página 7, líneas 6-9 y 23-25. Métodos preferidos para ajustar un contenido de iones potasio de ≤ 20 ppm en peso, preferiblemente en el intervalo de 0 a <20 ppm en peso, por ejemplo, en el intervalo de 2 a 18 ppm en peso, son:

- destilación al vacío del poliéter alcohol, en el que el poliéter alcohol se separa en la parte superior del compuesto básico de potasio o sodio.

- tratamiento con un silicato de magnesio, por ejemplo, Ambosol®, en presencia de una pequeña cantidad de agua (por ejemplo, 1% en peso de H₂O respecto del poliéter alcohol puro) seguido de filtración, quedando las respectivas sales de potasio o de sodio resultantes en la torta del filtro. Ver, por ejemplo:

<http://www.pqcorp.com/pc/EMEA/Markets/Polyol-Purification>.

- tratamiento con un intercambiador iónico común para cationes.

5 - neutralización del compuesto básico de potasio o de sodio con un ácido, especialmente de un ácido inorgánico, en particular ácido fosfórico, en donde el potasio o el sodio se precipitan en forma de sales escasamente solubles, y la filtración posterior, en la que las sales de potasio o de sodio quedan en la torta del filtro.

- neutralización del compuesto básico de potasio o de sodio con un ácido como, por ejemplo, ácido acético, donde se producen sales de potasio o de sodio ligeramente solubles o parcialmente solubles y tratamiento con un silicato de magnesio, por ejemplo, Ambosol®, y posterior filtración, en donde las sales de potasio o de sodio quedan en la torta del filtro.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de una polieteramina se lleva a cabo preferiblemente en un catalizador heterogéneo.

15 Si el catalizador está dispuesto como un lecho fijo, puede ser ventajoso para la selectividad de la reacción eliminar el catalizador, por ejemplo, mezclar los cuerpos catalizadores conformados, en el reactor o en los reactores con cuerpos de relleno inertes, por así decirlo, "diluirlos". La proporción de cuerpos de relleno en tales preparaciones de catalizador puede ser de 20 a 80, especialmente de 30 a 60 y especialmente de 40 a 50 partes en volumen.

El catalizador heterogéneo puede estar en forma de suspensión o de lecho fijo.

Por ejemplo, en el caso de una aminación catalizada en suspensión, el procedimiento puede llevarse a cabo, por ejemplo, en uno o más reactores agitados, en uno o más reactores de columna de burbujas, o en uno o más reactores de circuito de chorro.

20 Se da preferencia a llevar a cabo la aminación de los poliéter alcoholes en reactores de lecho fijo y con particular preferencia, en reactores de eje y reactores de haz de tubos.

Se pueden encontrar ejemplos de reactores adecuados con corriente de gas reciclado en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. B 4, páginas 199-238, "Fixed-Bed Reactors".

25 Cada uno de los reactores se puede usar como un solo reactor, como una serie de reactores individuales y/o en forma de dos o más reactores paralelos.

Opcionalmente, en el caso de una conexión de reactores en serie, se puede prever una alimentación intermedia de alimentación (que contiene el poliéter alcohol y/o amoníaco y/o H₂) y/o gas circulante y/o gas fresco y/o la descarga del reactor desde un reactor aguas abajo. En una conexión de reactores en serie, opcionalmente uno o más intercambiadores de calor pueden interponerse entre los reactores para establecer la temperatura deseada.

30 El diseño especial del reactor y la realización de la reacción pueden variar dependiendo del poliéter alcohol particular que se haga reaccionar, los tiempos de reacción requeridos y la composición del catalizador empleado.

La dirección del flujo de los reactivos (poliéter alcohol, amoníaco, posiblemente hidrógeno, posiblemente gases y/o líquidos recirculados) en los reactores de lecho fijo suele ser de arriba hacia abajo (flujo de modo descendente) o de abajo hacia arriba (modo de flujo ascendente).

35 La reacción puede llevarse a cabo de forma continua o discontinua. Se da preferencia a la forma continua. En el procedimiento continuo, el catalizador se dispone preferiblemente como un lecho fijo en el reactor o en los reactores.

40 El procedimiento puede llevarse a cabo en forma isotérmica o adiabática. Se puede lograr un modo de operación isotérmico, por ejemplo, disipando la entalpía de reacción liberada en la aminación de los poliéter alcoholes en el reactor o en los reactores mediante unidades de enfriamiento internas o externas adecuadas. Las condiciones esencialmente isotérmicas en el sentido de la presente invención significan que la temperatura en el interior del tubo aumenta en un máximo de 6 K, preferiblemente en un máximo de 3 K. La diferencia de temperatura se determina a partir de la temperatura en la salida del reactor y en la entrada del reactor.

Un modo de operación isotérmico se puede llevar a cabo de manera particularmente preferible en uno o más reactores de haz de tubos.

45 En este caso, se pueden usar reactores de haz de tubos, como se describe en el documento WO 09/092724 A1 (BASF SE). Se prefiere que el catalizador y el medio de reacción estén dentro de los tubos y el medio de enfriamiento esté en el espacio de la carcasa alrededor de los tubos. En una realización particularmente preferida, se usa agua hirviendo como medio de enfriamiento.

50 Dependiendo de las condiciones de operación del o de los reactores de haz de tubos, es posible proceder de un modo de operación puramente isotérmico (con el aumento de temperatura mencionado anteriormente sobre el lecho del catalizador) en la dirección de un modo de operación adiabático, en donde el aumento de temperatura en los

tubos, por ejemplo, en el caso de la polieteramina D230 (ver más abajo) puede ser de hasta 15 K.

En una operación adiabática, la entalpía de reacción liberada no se elimina, sino que permanece en la mezcla de reacción. Si la reacción se lleva a cabo en uno o más reactores de lecho fijo, un procedimiento adiabático da como resultado un aumento de temperatura de la mezcla de reacción de hasta 30°C o más al pasar por el reactor, dependiendo de las condiciones de reacción establecidas, por ejemplo, relación molar de amoníaco/poliéter alcohol (ver más abajo), presión y, si es necesario, la cantidad de gas circulante. Para controlar y monitorear la temperatura, se pueden montar varios puntos de medición en el reactor o en los reactores.

El aumento de la temperatura adiabática también se puede limitar reciclando una porción del líquido crudo de la aminación de regreso a la entrada del reactor y pasándolo a través del reactor junto con el poliéter alcohol y el amoníaco.

La carga de catalizador en operación continua está particularmente en el intervalo de 0,01 a 10, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 2,0, más preferiblemente en el intervalo de 0,15 a 1,0 kg de poliéter alcohol por litro de catalizador (volumen total) y hora.

Opcionalmente, la dilución de los materiales de partida tiene lugar con un disolvente adecuado, no polar o preferiblemente polar, tales como tetrahidrofurano, dioxano o etilenglicol dimetil éter.

El procedimiento de la invención para la aminación de poliéter alcoholes se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 150 a 240°C, en particular en el intervalo de 170 a 230°C, más particularmente en el intervalo de 180 a 220°C, especialmente en el intervalo de 190 a 215°C.

La reacción se lleva a cabo preferiblemente en la fase líquida. Esto significa que el educto alcohol y el producto amina están en forma líquida en el reactor o en los reactores en las condiciones de reacción.

La presión de reacción es preferiblemente de 50 a 220 bares, más preferiblemente de 75 a 200 bares, en particular de 100 a 180 bares, más particularmente de 110 a 160 bares.

La presión en el recipiente de reacción, que resulta de la suma de las presiones parciales de amoníaco, el poliéter alcohol, los productos de reacción formados y, opcionalmente, un disolvente usado y/o componentes gaseosos o líquidos recirculados a las temperaturas indicadas, se aumenta convenientemente hasta la presión de reacción deseada por suministro adecuado de hidrógeno.

El amoníaco se usa preferiblemente en una relación molar en el intervalo de 1,5 a 500 por mol de grupo hidroxilo alcohólico en el poliéter alcohol. En particular, esta relación molar está en el intervalo de 3 a 150, más particularmente en el intervalo de 5 a 120.

El valor elegido con respecto a esta relación molar puede depender del tipo de poliéter alcohol utilizado. Así, por ejemplo, en la aminación de polipropilenglicol P230 (una mezcla de moléculas de fórmula IIa que tienen un peso molecular promedio en el intervalo de 210 a 250 g/mol, especialmente 230 g/mol), esta relación molar está preferiblemente en el intervalo de 5 a 20. En la aminación de polipropilenglicol P2000 (una mezcla de moléculas de fórmula IIb que tiene un peso molecular promedio en el intervalo de 1900 a 2100 g/mol, especialmente 2000 g/mol), esta relación molar está preferiblemente en el intervalo de 75 a 120.

La aminación de los poliéter alcoholes se lleva a cabo en presencia de hidrógeno.

Después de pasar a través del reactor o los reactores, la mezcla de reacción caliente generalmente se enfría por medio de un intercambiador de calor o varios intercambiadores de calor. Los intercambiadores de calor pueden funcionar, por ejemplo, con aire o con agua como medio de enfriamiento. Como medio de enfriamiento también puede servir la mezcla de alimentación fría al reactor.

Para separar los componentes gaseosos de los líquidos, la mezcla de reacción se pasa convenientemente a uno o más recipientes de separación, que generalmente operan a diferentes presiones. Los componentes gaseosos pueden reciclarse como gas reciclado a la entrada del reactor o descargarse como gases de escape del proceso.

Se puede hacer una distinción entre un modo de operación en el que la fase gaseosa se pasa en un paso directo a través del reactor/los reactores y, después de pasar a través del reactor o los reactores, se descarga como gas de escape (= modo de gas fresco) y un procedimiento en el que la fase gaseosa se devuelve total o parcialmente al reactor después de pasar a través del reactor/los reactores (= modo de gas circulante). Para el modo de gas circulante, se puede utilizar técnicamente un compresor de gas circulante, que comprime la fase gaseosa después de pasar por el reactor y separarse de la fase líquida y devolverlos a la entrada del reactor.

En un modo de gas fresco, se mueve preferiblemente hidrógeno en una cantidad de 1 a 200 Nm³/[m³ de catalizador (volumen total) • h], preferiblemente de 5 a 100 Nm³/[m³ de catalizador (volumen total) • h], al reactor. Como esta cantidad de hidrógeno se pierde como gas de escape, la cantidad seleccionada es, entre otros, una ponderación económica.

ES 2 748 696 T3

En un modo de gas circulante, la cantidad de gas circulante está preferiblemente en el intervalo de 50 a 1000 Nm³/[m³ de catalizador (volumen a granel) • h], en particular en el intervalo de 60 a 300 Nm³/[m³ de catalizador (volumen a granel) • h].

- 5 El gas circulante contiene preferiblemente al menos 10, especialmente 50 al 100 y con máxima preferencia, 60 al 95% en volumen de H₂. El resto es predominantemente amoníaco. La composición del gas circulante también está determinada por la temperatura seleccionada en el recipiente de separación antes mencionado, por ejemplo, puede estar en el intervalo de 0°C a 60°C, preferiblemente entre 20 y 40°C.

[Metro cúbico estándar = Nm³ = volumen convertido a condiciones estándar (20°C, 1 bar absoluto)], los datos del volumen del catalizador siempre se refieren al volumen a granel.

- 10 Típicamente, en la aminación de los poliéter alcoholes, se alcanzan niveles de aminación en el intervalo del 60 al 100%, preferiblemente en el intervalo del 80 al 95%.

Es conveniente calentar los reactivos antes de alimentarlos al recipiente de reacción, preferiblemente a la temperatura de reacción.

- 15 En consecuencia, un posible concepto de procedimiento con operación continua es que los materiales de partida (poliéter alcohol, amoníaco e hidrógeno) se separan o reciclan junto con cualquier corriente de gas y/o líquido eventualmente reciclado a través de uno o más precalentadores para establecer la temperatura de entrada del reactor deseada. El precalentador o los precalentadores generalmente se calientan con vapor. Como medio de calentamiento también puede servir, sin embargo, el producto caliente de reacción.

- 20 Los materiales de partida y cualquier corriente de gas y/o líquido reciclado se pueden mezclar antes de alimentar al reactor, o se pueden alimentar por separado a la entrada del reactor.

El producto de reacción líquido generalmente se libera de los residuos del catalizador, por ejemplo, por filtración, ciclones etc.

El producto de reacción líquido se procesa convenientemente en una sección de destilación.

- 25 Por lo general, el exceso de amoníaco todavía está presente en el producto de reacción líquido. El amoníaco se separa en particular por destilación y preferiblemente se recicla a la reacción.

El agua de reacción formada en el curso de la reacción, en cada caso un mol por mol de grupo de alcohol reaccionado, generalmente no interfiere con el grado de conversión, la velocidad de reacción, la selectividad y la vida del catalizador y, por lo tanto, recién se elimina convenientemente en el procesamiento por destilación del producto de reacción.

- 30 Un tratamiento del producto de la reacción se lleva a cabo preferiblemente de la siguiente manera:

Dado que las polieteraminas son generalmente productos de alto punto de ebullición, se recuperan preferiblemente como fondos en la parte de destilación del procedimiento. El agua (ver arriba) y otros productos de bajo punto de ebullición se destilan en la parte superior.

- 35 Para evitar altas temperaturas en el fondo, la eliminación por destilación de agua y posiblemente otros productos de bajo punto de ebullición puede llevarse a cabo a presión reducida (vacío).

Si la polieteramina (PEA) se obtiene como un producto de fondo, se puede evitar demasiado estrés térmico en la PEA limitando el tiempo de residencia por el tamaño del fondo de la columna de destilación y/o el rendimiento. Preferiblemente, dicho tiempo de residencia está en el intervalo de 5 a 60 minutos.

Se prefiere un procedimiento en el que, a partir del producto de reacción de la reacción por destilación,

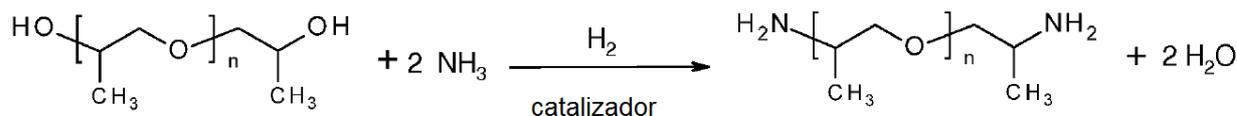
- 40 (i) inicialmente, si corresponde, el amoníaco no convertido se elimina en la parte superior y preferiblemente se recicla en el procedimiento,

(ii) el agua se elimina en la parte superior,

(iii) cualquier subproducto eventualmente existente que tenga un punto de ebullición más bajo que el producto del procedimiento se elimina en la parte superior, si corresponde, junto con agua que todavía está presente,

- 45 y (iv) el producto del procedimiento de polieteramina se separa en la parte inferior.

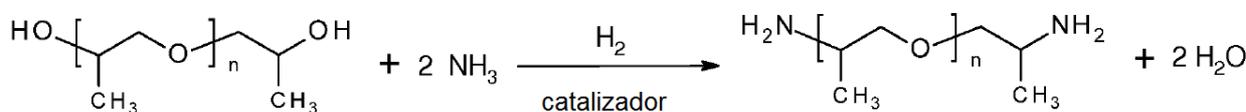
Las polieteraminas de la siguiente fórmula se pueden preparar preferiblemente por el procedimiento de acuerdo con la invención



IIa

5 en donde el poliéter alcohol IIa (educto) y la polieteramina (producto) están presentes en cada caso como una mezcla de moléculas en las que n está en promedio en el intervalo de 2,3 a 3,0, en particular en el intervalo de 2,5 a 2,8, y el peso molecular de la polieteramina está en promedio en el intervalo de 210 a 250 g/mol, especialmente en el intervalo de 220 a 240 g/mol, por ejemplo, a 230 g/mol.

Además, las polieteraminas de la siguiente fórmula se pueden preparar preferiblemente por el procedimiento de acuerdo con la invención



IIb

10 en donde el poliéter alcohol IIb (educto) y la polieteramina (producto) están presentes en cada caso como una mezcla de moléculas en las que n está en promedio en el intervalo de 31,5 a 35,0, en particular en el intervalo de 32,3 a 34,0, y el peso molecular de la polieteramina está en promedio en el intervalo de 1900 a 2100 g/mol, en particular en el intervalo de 1950 a 2050 g/mol, por ejemplo, a 2000 g/mol.

El catalizador usado preferiblemente en el procedimiento de acuerdo con la invención contiene cobre y/o cobalto y/o níquel.

15 Se prefiere que la composición catalíticamente activa del catalizador antes de su reducción con hidrógeno contenga compuestos de aluminio y/o zirconio y/o cromo que contienen oxígeno y compuestos de cobre que contienen oxígeno.

20 Se prefiere, además, que la masa catalíticamente activa del catalizador antes de su reducción con hidrógeno contenga compuestos de aluminio y/o zirconio y/o cromo que contienen oxígeno y compuestos de cobre y níquel que contienen oxígeno.

Se prefiere además que la masa catalíticamente activa del catalizador antes de su reducción con hidrógeno contenga compuestos de aluminio y/o zirconio que contienen oxígeno y compuestos de cobre y cobalto y níquel que contienen oxígeno.

25 En una realización particular, la masa catalíticamente activa del catalizador antes de su reducción con hidrógeno contiene compuestos de aluminio, cobre, níquel y cobalto que contienen oxígeno y en el intervalo del 0,2 al 5,0% en peso, particularmente del 0,4 al 4% en peso, compuestos de estaño que contienen oxígeno, calculados como SnO.

Por ejemplo, en el documento WO 2011/067199 A1 (BASF SE) y por ejemplo, también en el documento WO 2014/009292 A1 o en PCT/EP2014/059181, se puede usar ventajosamente un catalizador en el que la masa catalíticamente activa del catalizador antes de su reducción con hidrógeno en el intervalo

30 del 15 al 80% en peso, especialmente del 30 al 70% en peso, más particularmente del 35 al 65% en peso, contiene compuestos de aluminio que contienen oxígeno, calculados como Al₂O₃,

del 1 al 20% en peso, especialmente del 2 al 18% en peso, más particularmente del 5 al 15% en peso, contiene compuestos de cobre que contienen oxígeno, calculados como CuO, y

35 del 5 al 35% en peso, especialmente del 10 al 30% en peso, más particularmente del 12 al 28% en peso, muy particularmente del 15 al 25% en peso, contiene compuestos de níquel que contienen oxígeno, calculados como NiO,

del 5 al 35% en peso, particularmente del 10 al 30% en peso, más particularmente del 12 al 28% en peso, especialmente del 15 al 25% en peso, contiene compuestos de cobalto que contienen oxígeno, calculados como CoO, y

40 del 0,2 al 5,0% en peso, especialmente del 0,4 al 4,0% en peso, más particularmente del 0,6 al 3,0% en peso, más

particularmente del 0,7 al 2,5% en peso, contiene compuestos de estaño que contienen oxígeno, calculados como SnO.

5 En este catalizador, la relación molar de níquel a cobre es preferiblemente mayor que 1, más preferiblemente mayor que 1,2, más preferiblemente está en el intervalo de 1,8 a 8,5. El área de superficie BET (ISO 9277:1995) de este catalizador está preferiblemente en el intervalo de 30 a 250 m²/g, especialmente en el intervalo de 90 a 200 m²/g, más particularmente en el intervalo de 130 a 190 m²/g (en cada caso antes de la reducción con hidrógeno). Estos intervalos se logran en particular mediante temperaturas de calcinación en la preparación del catalizador en el intervalo de 400 a 600°C, especialmente de 420 a 550°C.

10 En particular, por ejemplo, se puede usar el catalizador descrito en el documento WO 2011/067199 A1, Ejemplo 5, páginas 28 y 29.

Por ejemplo, en otra realización particular, también se puede usar ventajosamente el catalizador descrito en el documento EP 696 572 A1 (BASF SE) y por ejemplo, también en el documento PCT/EP2014/059145, en el que la masa catalíticamente activa del catalizador antes de su reducción con hidrógeno en el intervalo

15 del 20 al 85% en peso, preferiblemente del 20 al 65% en peso, con particular preferencia, del 22 al 40% en peso, contiene compuestos de zirconio que contienen oxígeno, calculados como ZrO₂,

del 1 al 30% en peso, más preferiblemente del 2 al 25% en peso, contiene compuestos de cobre que contienen oxígeno, calculados como CuO,

20 del 14 al 70% en peso, preferiblemente del 15 al 50% en peso, con particular preferencia, del 21 al 45% en peso, contiene compuestos de níquel que contienen oxígeno, calculados como NiO, en donde preferiblemente la relación molar de níquel a cobre es mayor que 1, en particular mayor que 1,2, más particularmente de 1,8 a 8,5, y del 0 al 5% en peso, particularmente del 0,1 al 3% en peso, contiene compuestos de molibdeno que contienen oxígeno, calculados como MoO₃.

En particular, por ejemplo, el catalizador descrito en el documento EP 696 572 A1, página 8, tiene la composición del 31,5% en peso de ZrO₂, 50% en peso de NiO, 17% en peso de CuO y 1,5% en peso de MoO₃.

25 (Los datos de concentración (en % en peso) de los componentes de los catalizadores se refieren en cada caso a la composición catalíticamente activa del catalizador terminado después de su último tratamiento térmico eventualmente realizado y antes de su reducción con hidrógeno.

30 La masa catalíticamente activa del catalizador, después de su último tratamiento térmico eventualmente realizado y antes de su reducción con hidrógeno, se define como la suma de las masas de los componentes catalíticamente activos y los materiales de soporte del catalizador (óxido de aluminio o dióxido de zirconio) y esencialmente contiene los siguientes componentes: óxido de aluminio (Al₂O₃) o dióxido de zirconio (ZrO₂), compuestos de cobre y níquel y opcionalmente de molibdeno o de cobalto y estaño que contienen oxígeno.

35 La suma de los componentes antes mencionados de la masa catalíticamente activa son usualmente del 70 al 100% en peso, preferiblemente del 80 al 100% en peso, con particular preferencia, del 90 al 100% en peso, especialmente >95% en peso, muy particularmente >98% en peso, en particular >99% en peso, por ejemplo, con particular preferencia, 100% en peso).

En una realización particular adicional, se da preferencia a catalizadores cuyo contenido de cobalto y/o níquel es más del 90% en peso, en particular más del 95% en peso, en cada caso referido al peso total del catalizador sin ningún material de soporte eventualmente presente.

40 También se prefieren los catalizadores cuyo contenido de aluminio + cobalto y/o níquel es más del 80% en peso, especialmente más del 90% en peso, referido en cada caso al peso total del catalizador sin ningún material de soporte eventualmente presente. A estos catalizadores preferidos pertenecen catalizadores de esponja de cobalto y esponja de níquel, por ejemplo, que se pueden producir a partir de aleaciones de Co/Al o bien de Ni/Al.

45 Por ejemplo, los tipos de cobalto Raney® y níquel Raney® son catalizadores adecuados, en donde estos catalizadores, que contienen aluminio, también se pueden dopar con otros metales como Cr y/o Mo y/o Fe y/u otros metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica (notación del grupo Chemical Abstracts Service).

50 En otra realización particular, se prefieren los catalizadores con cobalto que contienen manganeso y fósforo, especialmente los catalizadores enseñados en los documentos EP 636 409 A1 y EP 742 045 A1 (ambos de BASF AG), cuya masa catalíticamente activa comprende del 55 al 98% en peso de cobalto, 0,2 al 15% en peso de fósforo, 0,2 al 15% en peso de manganeso y 0,05 al 5% en peso de metal alcalino, calculado en cada caso como óxido, que se caracteriza en particular porque los catalizadores calcinados se reducen a temperaturas finales de 200 a 400°C en la corriente de hidrógeno y luego se oxidan superficialmente por tratamiento en la corriente de aire a temperaturas finales de 20 a 60°C

5 Los catalizadores de cobalto tienen un área superficial específica (norma ISO 9277:1995) de ≥ 12 m²/g, especialmente de 12 a 500 m²/g, preferiblemente de 15 a 200 m²/g, más preferiblemente de 18 a 100 m²/g, y una porosidad de $\geq 0,16$ cm³/g, especialmente 0,16 a 1,00 cm³/g, preferiblemente 0,18 a 0,80 cm³/g, con particular preferencia, de 0,20 a 0,40 cm³/g (norma DIN 66133:1993-06). Los catalizadores se caracterizan, además, porque en el estado activado hay al menos 85% en peso, es decir, 85 al 100% en peso, preferiblemente al menos 95% en peso, es decir, 95 al 100% en peso de cobalto metálico en modificación hexagonal.

10 La masa catalíticamente activa de estos catalizadores de cobalto consiste en 55 al 98% en peso, preferiblemente 75 al 95% en peso, con particular preferencia, 85 al 95% en peso de cobalto, 0,2 al 15% en peso, preferiblemente 0,5 al 10% en peso, con particular preferencia, 1 al 6% de fósforo, 0,2 al 15% en peso, preferiblemente 2 al 10% en peso, con particular preferencia, 3 al 8% en peso de manganeso y 0,05 al 5% en peso, preferiblemente 0,1 al 3% en peso, con particular preferencia, 0,13 al 1% en peso de metal alcalino, cada uno calculado como óxido (CoO, H₃PO₄, MnO₂, metal alcalino₂O). Como metales alcalinos se prefieren litio, sodio, potasio y/o cesio, más preferiblemente sodio y/o potasio.

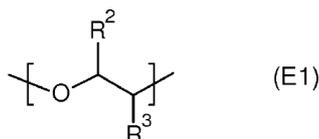
Se prefiere especialmente el catalizador "A" descrito en el documento EP 742 045 A1, página 4 arriba.

15 Monooles, dioles y/o trioles pueden usarse como poliéter alcoholes.

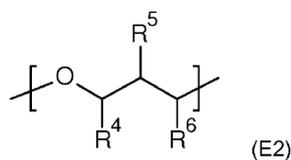
Los poliéter monoalcoholes que se hacen reaccionar de acuerdo con la invención por aminación para dar las correspondientes poliéter monoaminas son preferiblemente los de la fórmula general I



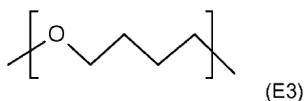
en donde X representa las unidades



20 y/o



y/o



25 Las tres unidades E1, E2 y E3 pueden estar presentes en un número de 0 a 50 en el poliéter monoalcohol, pero la suma de las unidades es al menos 2, especialmente al menos 3, y están dispuestas en cualquier orden.

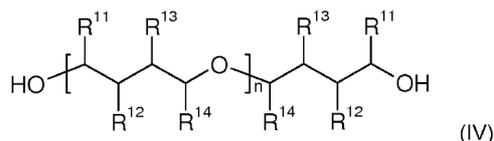
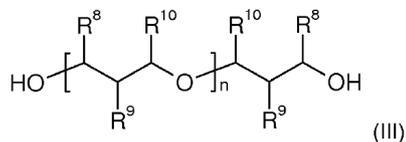
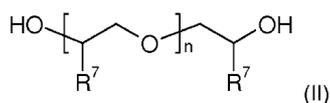
R¹ es alquilo C₁-C₃₀, que puede ser lineal o ramificado. Los radicales R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son iguales o diferentes cada uno independientemente entre sí, H o alquilo C₁-C₁₀ lineal.

Las unidades E1 y/o E2 contenidas en el poliéter monoalcohol pueden estar sustituidas de modo igual o diferente.

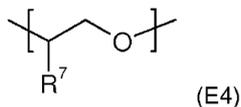
30 Los poliéter monoalcoholes se usan preferiblemente en los que solo aparecen unidades E1, en donde R² es preferiblemente hidrógeno y R³ es hidrógeno o alquilo C₁-C₁₀ lineal.

Los poliéter monoalcoholes preferidos presentan un peso molecular en el intervalo de ≥ 100 g/mol, especialmente de 200 a 5000 g/mol.

35 Cuando se usan poliéter dioles para preparar las polieteraminas, es preferible usar aquellos basados en óxido de propileno y/u óxido de etileno y/u óxido de butileno y/u óxido de pentileno. Sin embargo, también es posible que en los poliéter dioles utilizados para preparar las polieteraminas, los oxígenos del éter estén unidos por un grupo alquileo de tres o más átomos de C. Los dioles adecuados que pueden usarse para la síntesis de polieteraminas son, por ejemplo, los de las fórmulas generales II, III y IV.

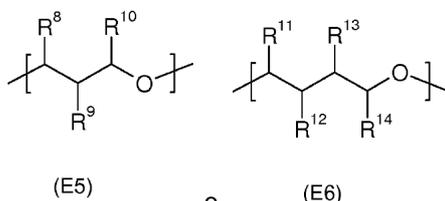


En esta fórmula, n es en cada caso un número entero entre 1 y 50, R⁷ es hidrógeno o alquilo C₁-C₁₀ lineal y R⁸ a R¹⁴, son iguales o diferentes, independientemente entre sí, hidrógeno o metilo. Cabe señalar que, por ejemplo, en la fórmula general II, las unidades E4



5

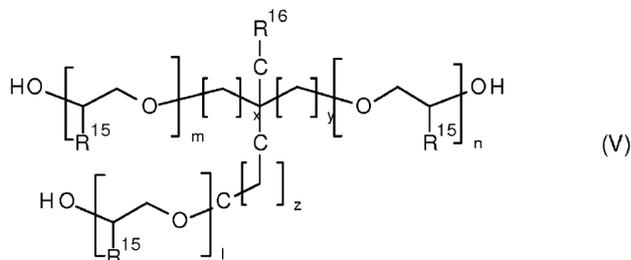
aparecen con los mismos o diferentes radicales R⁷, en donde en el último caso están presentes unidades sustituidas de manera diferente en cualquier secuencia y repetición en el respectivo poliéterdiol. Lo mismo se aplica de manera análoga a los poliéter dioles con las unidades E5 o E6.



10 para los radicales R⁸ a R¹⁴.

Los poliéter dioles preferidos presentan un peso molecular en el intervalo de 200 a 5000 g/mol.

Además, los poliéter trioles también se pueden usar para la síntesis de polieteraminas. Los poliéter trioles son preferiblemente los de la fórmula general V.



15 En esta fórmula, m, n y l, cada uno de manera igual o diferente, de modo independiente entre sí, denotan un número entero entre 1 y 50, x, y y z de manera igual o diferente, de modo independiente entre sí, 0 o 1, en donde en general a lo sumo uno de los tres coeficientes x, y o z es 0. R¹⁵ es hidrógeno o alquilo C₁-C₁₀ lineal y R¹⁶ es hidrógeno o alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado. Si aparecen dentro de la fórmula V unidades repetitivas con diferentes radicales R¹⁵, entonces la secuencia y la repetición de las unidades repetitivas es arbitraria.

20 Los poliéter trioles preferidos tienen un peso molecular en el intervalo de ≥ 250 g/mol, especialmente de 400 a 5000 g/mol.

Preferiblemente, en el caso del poliéter alcohol por reaccionar de acuerdo con la invención, se trata de un alcohol secundario y en el caso de la polieteramina así preparada, se trata de una amina primaria.

Todos de datos de presiones se refieren a la presión absoluta.

Todos los datos de ppm se refieren a la masa.

5 Ejemplos

1. Preparación del catalizador A

El catalizador A se preparó de acuerdo con el Ejemplo 5 del documento WO 2011/067199 A1 (BASF SE). El catalizador así obtenido tenía la composición que se muestra en la Tabla I a continuación.

Tabla I

Catalizador *)	Ni	Co	Cu	Sn	BET **)	Portador
	%	%	%	%	m ² /g	
Catalizador A	18,6	17,3	10,6	1,1	187	Al ₂ O ₃
*) Composición de catalizador en % en peso; resto hasta el 100% en peso es el portador						
**) Norma ISO 9277:1995						

10

2. Reacción de poliéter alcohol (Pluriol®) P230 con amoníaco a PEA D230 en un reactor tubular de operación continua

Para establecer una correlación razonable entre la concentración de iones potasio en el poliéter alcohol y la velocidad de desactivación del catalizador, se llevaron a cabo dos ensayos paralelos en el mismo lote de catalizador de aminación de alcohol A (en forma de grano de 1,0-1,6 mm, que se preparó a partir de los comprimidos reducidos y pasivados), comparando Pluriol® P230 con un contenido de iones potasio de 5 ppm o 10-15 ppm, respectivamente, como alimento.

15

Ejemplo 2a (P230 con 5 ppm de K⁺)

Un reactor tubular calentado con un diámetro interno de 14 mm, un termoelemento montado en el centro y un volumen total de 89 ml se llenó en la parte inferior con una capa de esferas de vidrio (15 ml), luego con 70 ml del catalizador de aminación reducida A y finalmente se llenó el resto otra vez con esferas de vidrio. Antes de la reacción, el catalizador se activó a máx. 280°C bajo hidrógeno (25 NI/h) [NI = litros estándar = volumen convertido a condiciones normales (20°C, 1 bar abs.)] a presión atmosférica durante 12 horas. Se dosificaron 17,5 g/h de Pluriol® P230 con 5 ppm de K⁺, 28 g/h de amoníaco líquido y 8 NI/h de hidrógeno a través del reactor de abajo hacia arriba. El reactor se mantuvo a una temperatura de 193°C y una presión total de 120 bar. Después del muestreo tras 1145 horas, la temperatura se elevó a 203°C. Después del muestreo tras 1649 horas, la instalación se purgó con 30 g/h de agua durante cinco horas y luego con 30 g/h de amoníaco durante cinco días y se reinició en las mismas condiciones que antes del enjuague.

20

25

La mezcla que salía del reactor se enfrió en cada caso y se expandió a presión normal. En diversos momentos, se tomaron muestras de la mezcla de reacción y se analizaron (ver Figura 1). Antes de determinar el análisis húmedo, se determinó regularmente el contenido de iones potasio en la alimentación y en la descarga.

30

Ejemplo 2b (P230 con 10-15 ppm de K⁺)

La reacción se llevó a cabo de manera análoga al Ejemplo 2a en un aparato paralelo de construcción idéntica, pero con Pluriol® P230 con 10-15 ppm de K⁺. Después de la purga de agua/amoníaco tras 1649 h, la instalación se inició en las mismas condiciones que antes de la purga, pero usando Pluriol® P230 con un contenido de iones potasio de 5 ppm. Se usó la misma carga de catalizador y las condiciones de reacción se ejecutaron de forma idéntica al Ejemplo 2a.

35

ES 2 748 696 T3

Tabla II:

Tiempo de corrida h	Ejemplo	AZ [mg de KOH/g]	AC [mg de KOH/g]	terc. AZ [mg de KOH/g]	Grado de aminación [%]	K ⁺ en la entrada/la salida [ppm]
41	2a	464,8	497,5	0,60	93,43	5/0
	2b	464,3	500,7	0,5	92,73	10/0
137	2a	460,0	497,5	0,94	92,47	5/0
	2b	462,4	500,7	0,5	92,35	10/0
305	2a	442,5	501,4	0,7	88,25	5/0
	2b	436,6	504,3	0,4	86,58	14/0
473	2a	432,8	503,1	0,5	86,03	5/0
	2b	417,0	505,8	0,7	82,43	15/0
641	2a	414,3	498,4	0,4	83,13	5/0
	2b	395,6	498,9	0,4	79,29	15/0
809	2a	396,3	504,0	0,8	78,63	5/0
	2b	366,8	507,0	0,8	72,35	15/0
977	2a	374,1	504,5	0,8	74,15	5/0
	2b	335,6	504,9	0,8	66,47	15/0
1145	2a	342,2	502,6	0,9	68,09	5/0
	2b	304,0	503,9	0,6	60,33	15/0
1169	2a	414,0	502,6	0,9	82,37	5/0
	2b	388,0	503,9	0,9	77,00	15/0
1337	2a	409,3	500,2	0,8	81,83	5/0
	2b	387,1	498,5	1,0	77,65	15/0
1505	2a	401,1	500,0	0,9	80,22	5/0
	2b	371,0	497,9	0,8	74,51	15/0
1649	2a	398,5	500,0	0,9	79,70	5/0
	2b	362,0	494,3	0,7	73,23	15/0
1697	2a	453,6	500,0	0,9	90,72	5/0
	2b	388,4	500,0	0,4	77,68	5/0
1745	2a	449,6	496,9	0,9	90,48	5/0
	2b	386,7	502,4	0,4	76,97	5/0

Análisis:

Determinación del índice de amina (AZ):

Una muestra pesada de la polieteramina se diluye con metanol y se titula con HCl 1 N.

5 El índice de amina (AZ) se calcula de acuerdo con la fórmula

ES 2 748 696 T3

$$(\text{Consumo de HCl } 1 \text{ N [ml]} \cdot 56,1 \text{ [mg/ml]})/\text{pesaje [g]} = \text{índice de amina [mg de KOH/g]}$$

Determinación del índice de acetilación (AC):

5 Una muestra pesada de la polieteramina se trata con un exceso pesado de mezcla de acetilación (piridina, anhídrido acético, ácido acético glacial) y se agita a 110°C durante dos horas. Luego se mezcla con agua y se agita durante 10 minutos más. Después de enfriar, se titula con solución de hidróxido de sodio 0,5 N. Una muestra en blanco (solo mezcla de acetilación, sin muestra de PEA) se trata en forma análoga.

El AC se calcula de acuerdo con la fórmula

$$(\text{Consumo de NaOH } 0,5 \text{ N [ml]} \text{ para valor ciego} - \text{Consumo de NaOH } 0,5 \text{ N [ml]} \text{ para muestra}) \cdot 56,1 \text{ [mg/ml]} \cdot 0,5/\text{pesaje [g]} = \text{índice de acetilación [mg de KOH/g]}$$

10 Determinación del índice de amina terciaria (terc. AB):

Una muestra pesada de la polieteramina se trata con un exceso de anhídrido acético para enmascarar las funciones de amina primaria y secundaria. Posteriormente, se titula con ácido perclórico 0,1 N.

El terc. AZ se calcula de acuerdo con la fórmula

$$(\text{consumo de ácido perclórico } 0,1 \text{ N [ml]} \cdot 5,61 \text{ [mg/ml]})/\text{pesaje [g]} = \text{índice de amina terciaria [mg de KOH/g]}$$

15 El grado de aminación es el cociente de AZ y AC y se da como un porcentaje.

El contenido de iones potasio en el poliéter alcohol y en la polieteramina se determinó por el método de espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente. El dispositivo utilizado fue un 720 ES de la empresa Varian. La muestra se trató previamente con ácido antes de la medición.

Resultados:

20 En condiciones de reacción idénticas, inicialmente se obtuvieron los mismos índices de amina al comienzo del experimento en los dos reactores de tubo operados en paralelo sobre el catalizador A de la misma carga de catalizador dentro de la imprecisión de la medición. La única diferencia entre los dos experimentos fue la concentración de iones potasio en la alimentación de poliéter alcohol (Ejemplo 2a: 5 ppm, Ejemplo 2b: 10-15 ppm).
25 La actividad de los catalizadores en los dos reactores fue la misma al comienzo del experimento. En el curso posterior del experimento, la actividad de ambos catalizadores disminuyó (menor índice de amina y menor grado de aminación), pero la actividad del catalizador del Ejemplo 2b cayó más fuertemente, en cuya alimentación estaba presente la mayor concentración de iones potasio. En la descarga de ambos reactores, no se pudieron medir los iones potasio, es decir, los iones potasio permanecieron en el catalizador de aminación. La única diferencia entre los dos experimentos fue que la deposición de iones potasio en el catalizador fue obviamente responsable de la pérdida
30 de actividad. Al aumentar la temperatura en 10°C a 203°C después de un tiempo de prueba de 1169 h, el grado de aminación o el índice de amina se pudo aumentar en ambos experimentos, pero la actividad de los dos catalizadores cargados de manera diferente con iones potasio también fue diferente a esta temperatura más alta (203°C).

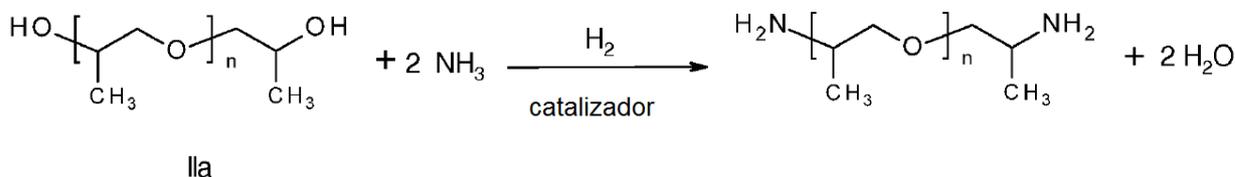
35 Enjuagando el catalizador con, por ejemplo, agua/amoníaco después de un tiempo de ejecución de 1649 h, se pudo restablecer casi por completo la actividad del catalizador en el experimento 2a, en el que se usó como alimentación Pluriol® P230 con un contenido de iones potasio de 5 ppm (el índice de amina y el grado de aminación alcanzaron casi los valores iniciales del experimento), mientras que en el experimento 2b, en el que se utilizó Pluriol® P230 con un contenido de iones potasio de 10-15 ppm, la actividad del catalizador no alcanzó el estado original (índice de amina y grado de aminación lejos de alcanzar los valores iniciales del experimento), porque el tiempo de purga no fue suficientemente largo.

40 3. Preparación de Pluriol® P230 con un contenido de iones potasio de 5 ppm y 10-15 ppm, respectivamente

45 Se añaden aproximadamente 2,5 equivalentes molares de óxido de propileno a una mezcla de monopropilenglicol e hidróxido de potasio, y la mezcla se agita a 130-140°C durante cinco horas. Después de enfriar, se agrega ácido fosfórico hasta que se alcanza un valor pH de 7. El precipitado resultante se filtra. Dependiendo de la calidad de la precipitación y la filtración, se analizan contenidos residuales de iones potasio de 5 o de 10-15 ppm en peso en el poliéter alcohol en diferentes lotes.

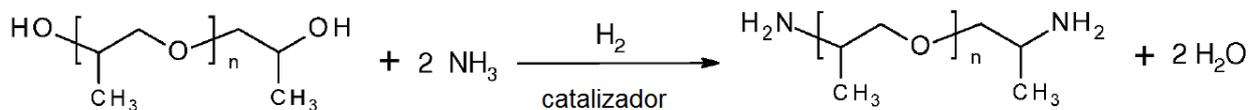
REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para preparar una polieteramina haciendo reaccionar un poliéter alcohol previamente sintetizado en presencia de un compuesto básico de potasio como catalizador, con amoníaco en presencia de hidrógeno y de un catalizador en uno o más reactores, caracterizado porque el poliéter alcohol utilizado tiene un contenido de iones potasio de ≤ 20 ppm en peso.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliéter alcohol utilizado tiene un contenido de iones potasio de menos de 10 ppm en peso.
3. Procedimiento según una de las dos reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción del poliéter alcohol en la polieteramina se lleva a cabo en la fase líquida a una presión absoluta en el intervalo de 50 a 220 bar.
- 10 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción del poliéter alcohol en polieteramina se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 150 a 240°C.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción del poliéter alcohol en polieteramina se lleva a cabo usando amoníaco en una relación molar, por mol de grupo hidroxilo alcohólico en el poliéter alcohol, en el intervalo de 1,5 a 500.
- 15 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en la reacción del poliéter alcohol en la polieteramina, el catalizador está dispuesto en el reactor o en los reactores como lecho fijo.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se lleva a cabo en forma continua.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción del poliéter alcohol en la polieteramina tiene lugar en uno o más reactores tubulares o reactores de haz de tubos.
- 20 9. Procedimiento según cualquiera de las tres reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción tiene lugar en un modo de gas fresco o un modo de gas circulante.
10. Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en una corriente de gas circulante en el intervalo de 50 a 1000 metros cúbicos estándar de gas circulante/(m³_{cat} · h) o una corriente de gas fresco en el intervalo de 1 a 200 metros cúbicos estándar de gas fresco/(m³_{cat} · h).
- 25 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción del poliéter alcohol en polieteramina se lleva a cabo con una carga de catalizador en el intervalo de 0,01 a 10 kg de poliéter alcohol/(l_{cat} · h).
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en el caso del compuesto básico de potasio se trata de hidróxido de potasio.
- 30 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en el caso del poliéter alcohol por reaccionar se trata de un alcohol secundario y en el caso de la polieteramina producida, se trata de una amina primaria.
- 35 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes para preparar polieteramina de la siguiente fórmula haciendo reaccionar poliéter alcohol de fórmula IIa con amoníaco:



en donde el poliéter alcohol y la polieteramina están presentes en cada caso como una mezcla de moléculas en las cuales n está en promedio en el intervalo de 2,3 a 3,0 y la masa molar de la polieteramina está en promedio en el intervalo de 210 a 250 g/mol.

- 40 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 precedentes para preparar polieteramina de la siguiente fórmula haciendo reaccionar poliéter alcohol de la fórmula IIb con amoníaco:



IIb

en donde el poliéter alcohol y la polieteramina están presentes en cada caso como una mezcla de moléculas en las cuales n está en promedio en el intervalo de 31,5 a 35,0 y la masa molar de la polieteramina está en promedio en el intervalo de 1900 a 2100 g/mol.

- 5 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el catalizador para la reacción del poliéter alcohol en polieteramina contiene cobre y/o cobalto y/o níquel.
- 10 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, para la reacción del poliéter alcohol en la polieteramina, la masa catalíticamente activa del catalizador antes de su reducción con hidrógeno contiene compuestos de aluminio y/o zirconio y/o cromo que contienen oxígeno y compuestos de cobre que contienen oxígeno.
- 15 18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque para la reacción del poliéter alcohol en polieteramina, la masa catalíticamente activa del catalizador antes de su reducción con hidrógeno contiene compuestos de aluminio y/o zirconio y/o cromo que contienen oxígeno y compuestos de cobre y níquel que contienen oxígeno.
- 20 19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque para la reacción del poliéter alcohol en la polieteramina, la masa catalíticamente activa del catalizador antes de su reducción con hidrógeno contiene compuestos de aluminio y/o zirconio que contienen oxígeno y compuestos de cobre y cobalto y níquel que contienen oxígeno.
- 20 20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque para la reacción del poliéter alcohol en la polieteramina, la masa catalíticamente activa del catalizador antes de su reducción con hidrógeno contiene compuestos de aluminio, cobre, níquel y cobalto que contienen oxígeno y en el intervalo del 0,2 al 5,0% en peso de compuestos de estaño que contienen oxígeno, calculados como contiene SnO.
- 25 21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque para la reacción del poliéter alcohol en la polieteramina, la masa catalíticamente activa del catalizador contiene antes de su reducción con hidrógeno en el intervalo
- del 15 al 80% en peso de compuestos de aluminio que contienen oxígeno, calculados como Al₂O₃,
- del 1 al 20% en peso de compuestos de cobre que contienen oxígeno, calculados como CuO,
- del 5 al 35% en peso de compuestos de níquel que contienen oxígeno, calculados como NiO,
- del 5 al 35% en peso de compuestos de cobalto que contienen oxígeno, calculados como CoO, y
- 30 del 0,2 al 5,0% en peso de compuestos de estaño que contienen oxígeno, calculados como SnO.
22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 18, caracterizado porque para la reacción del poliéter alcohol en la polieteramina, la masa catalíticamente activa del catalizador contiene antes de su reducción con hidrógeno en el intervalo
- del 20 al 85% en peso de compuestos de zirconio que contienen oxígeno, calculados como ZrO₂,
- 35 del 1 al 30% en peso de compuestos de cobre que contienen oxígeno, calculados como CuO,
- del 14 al 70% en peso de compuestos de níquel que contienen oxígeno, calculados como NiO, y
- del 0 al 5% en peso de compuestos de molibdeno que contienen oxígeno, calculados como MoO₃.
- 40 23. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 17, caracterizado porque para la reacción del poliéter alcohol en la polieteramina, en el caso del catalizador se trata de un catalizador con cobalto que contiene manganeso y fósforo.
24. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 precedentes, caracterizado porque para la reacción del poliéter alcohol en la polieteramina, en el caso del catalizador un catalizador de esponja de cobalto o de un catalizador de esponja de níquel.

25. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque a partir del producto de reacción de la reacción por destilación

(i) inicialmente, si es necesario, el amoníaco sin reaccionar se separa en la parte superior,

(ii) el agua se elimina en la parte superior,

5 (iii) los subproductos eventualmente presentes que tengan un punto de ebullición más bajo que el del producto del procedimiento se separan en la parte superior, eventualmente junto con agua aún existente,

(iv) el producto del procedimiento de polieteramina se separa en la parte inferior.