



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

ES	11	NUMERO	A1
	21	477.484	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		6-2-79.	

30	PRIORIDADES:	23	FECHA	24	PAIS
	31) NUMERO		6 de febrero de 1.978		Inglaterra
	4655/78				

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	52	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C		

54	TITULO DE LA INVENCION
	Procedimiento para la preparación de aminas

71	SOLICITANTE (S)
	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Imperial Chemical House, Millbank, London, SW1P 3JF, Inglaterra.

72	INVENTOR (ES)
	DAVID GEORGE PARKER, ALAN JOHN TOMPSETT.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO.

**CADUCADO**

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la preparación de aminas, en particular para la preparación de alquilaminas inferiores.

5 El método normal para la preparación de alquilaminas inferiores tales como las tres metilaminas se efectúa por reacción de amoníaco con el correspondiente alcohol, por ejemplo metanol. La reacción se efectúa generalmente en la fase vapor sobre un catalizador a una temperatura en la gama de 300 a 500°C y a una presión en la gama de 10 a 30 atmósferas. 10 El catalizador que es más frecuentemente utilizado, especialmente para la preparación de metilamina es un catalizador de deshidratación, por ejemplo un óxido, tal como toria, alúmina, zirconia o sílice. También se ha sugerido que un aluminosilicato cristalino deshidratado puede ser utilizado y el catalizador 15 que es usado en el procedimiento según la presente invención, pertenece a éste grupo.

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de una amina que comprende reaccionar un alcohol con amoníaco a una temperatura elevada 20 en presencia de la forma hidrógeno de zeolita FU-1 o zeolita FU-1 en la cual alguno o todos los protones han sido reemplazados por cationes bivalentes o trivalentes, por ejemplo por  $\text{Ca}^{++}$  ó por  $\text{Lu}^{+++}$  ó por  $\text{Ce}^{+++}$ .

La zeolita FU-1 es un material que contiene sílice 25 el cual tiene la composición química,  
 $0,6 \text{ a } 1,4 \text{ R}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{superior a } 5 \text{ SiO}_2 : 0 \text{ a } 40 \text{ H}_2\text{O}$   
en donde R es un catión monovalente o  $1/n$  de un catión de valencia n y  $\text{H}_2\text{O}$  es agua de hidratación adicional al agua presente imaginariamente cuando R es H. La zeolita FU-1 tiene un modelo 30 de difracción de rayos X sustancialmente como sigue:

TABLA 1

d(A)	100 I/I <sub>0</sub>	d(A)	100 I/I <sub>0</sub>
9.51	31	4.48	6
8.35	8	4.35	13
6.92	28	4.07	19
6.61	9	4.00	9.4
6.26	9	3.89	13
5.25	16	3.73	28
4.61	63	3.68	3
		3.44	100

5 Estas líneas se midieron sobre la forma sodio/tetrametilamonio de zeolita FU-1 pero el modelo de la forma hidrógeno difiere negligiblemente del modelo anterior. Un modelo de difracción de rayos X más detallado de zeolita FU-1 se encuentra en la solicitud de patente británica copendiente No. 46130/76 y 28267/77 las cuales contienen también una descripción de un método utilizado para la preparación de zeolita y su forma hidrógeno.

10 Para usarse en el procedimiento según la presente invención, la zeolita FU-1 se convierte desde la forma en que se produce hidrotermicamente, en la cual están contenidos los óxidos de metal alcalino y el compuesto de amonio cuaternario, a la forma hidrógeno por separación del óxido de metal alcalino por intercambio de iones y separación del  
 15 compuesto cuaternario, por ejemplo, mediante calcinación en aire. El contenido de óxido de metal alcalino de zeolita FU-1 como se utiliza en el procedimiento de la invención, es preferiblemente inferior a 500 ppm p/p calculado como Na<sub>2</sub>O equivalente. El contenido de amonio cuaternario de la zeolita  
 20 FU-1 como se utiliza en el procedimiento de la invención,

es preferiblemente inferior a 2 %, calculado en p/p como carbono elemental. Preferiblemente, la forma hidrógeno de zeolita FU-1 es activada antes de usarse en el procedimiento, calentándola a una temperatura de 300 a 600°C.

5                   El procedimiento de la invención es preferiblemente adecuado para utilizarse para la preparación de aminas a partir de alcanoles o aralcanoles, tales como alcohol bencílico. En la denominación "alcanol", se incluyen cicloalcanoles, tal como ciclohexanol, pero preferiblemente el alcanol es un  
10 alcanol (C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>) inferior, en particular metanol. La reacción de aminación generalmente produce no una, sino una mezcla de aminas ya que uno dos o tres de los átomos de hidrógeno del amoniaco, se reemplazan por grupos orgánicos. El tipo de amina que predomina puede ser  
15 influenciado por la relación molar de amoniaco a alcohol que se utiliza, favoreciendo las altas relaciones la mono-amina y las bajas relaciones la triamina. En la práctica, la relación molar es generalmente de al menos 0,25:1 preferiblemente en la gama de 0,5:1 a 5:1, más preferiblemente 1:1 a  
20 3:1. Una de las ventajas del procedimiento de la presente invención, es que el catalizador tiende a favorecer la producción de mono- y di-amina, a expensas de la triamina, un efecto que es comercialmente beneficioso ya que mono- y di-aminas son más fácilmente vendibles, en las cantidades en que se producen generalmente que, la triamina.

25                   Preferiblemente, el procedimiento se efectúa a una temperatura elevada en la gama de 200 a 600°C, más preferiblemente de 300 a 500°C y a una presión preferiblemente de 5 a 100 y más preferiblemente de 10 a 30 atmósferas. Bajo

estas condiciones, el procedimiento para la producción de aminas inferiores, tales como las metilaminas, podrá tener lugar en la fase vapor. Preferiblemente, tal reacción es efectuada continuamente, siendo llevado el alcohol y el amoniacoo  
5 sobre un lecho del catalizador y las aminas separadas subse-  
cuentemente por destilación del producto de reacción.

La invención será ahora descrita adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

10 Preparación de Na-TMA-FU-1 (TMA-Tetrametilamonio)

La mezcla de reacción tiene la composición:  
12,64 Na<sub>2</sub>O . 5,4 (TMA)<sub>2</sub>O . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 59,3 SiO<sub>2</sub> . 3586 H<sub>2</sub>O. Se suspende  
silice sólida (56,5 g de KS300, lote A, 98,9 % SiO<sub>2</sub>, 1,1 %  
Na<sub>2</sub>O) en una mezcla de 61,6 g de solución de hidróxido de te-  
15 trametilamonio (TMAOH), en 700 g de agua. Se disuelven  
2,8 g de aluminato sódico y 13,5 g de hidróxido sódico en 100 g  
de agua y la solución resultante se agita en la suspensión  
de sílice durante 10 minutos. La mezcla total se calienta a  
180°C con agitación recíproca en un autoclave de acero inoxi-  
20 dable de 1 litro, bajo una presión de nitrógeno de 20 atmós-  
feras durante 6 días. La fase sólida se recoge sobre un filtro,  
se lava y luego se seca durante la noche a 120°C, dando un pro-  
ducto de composición:

0,33 Na<sub>2</sub>O . 1,3 (TMA)<sub>2</sub>O . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 22 SiO<sub>2</sub> . 5,5 H<sub>2</sub>O de la  
25 cual, 0,6 moles de (TMA)<sub>2</sub>O pueden no ser estructurales. El  
modelo de difracción de rayos X tienen las crestas mostradas  
en la Tabla 1 anterior. Las crestas son amplias y típicas de  
un producto cristalino mal definido, pero el mayor constituyen-  
te es FU-1. Desde la amplitud de las crestas a 5,25A, el ta-

maño cristalino medio aparenta ser de 400A y desde la amplitud a 4,61A aproximadamente 150A.

El material se examina por microscopia electrónica a un aumento de 50.000, observándose estar en forma muy fina, probablemente rugoso, láminas aglomeradas en partículas de 0,1 a 10 micras de diámetro. (El examen de muestras de FU-1 a gran aumento, muestra la estructura laminar rugosa que es debida a plaquetas angularmente entrelazadas.

Se calienta lentamente una muestra de la Na-TMA-FU-1 a 450°C, controlando la velocidad de calentamiento para evitar cualquier fuga de temperatura; debido al quemado de TMA, entonces se calcina durante la noche a 450°C en una corriente de aire saturada con agua a 25°C. Luego se enfría y refluye durante 5 horas con 2 ml de HCl al 5 % en agua por gramo de FU-1, se filtra y se lava con agua. El producto lavado se re-enlecha con 60 ml de HCl al 3,65 % en agua, se agita durante 1 hora a 50°C, se lava y se seca. El producto seco, la forma hidrógeno de FU-1, contiene 0,3 % de carbono y 300 ppm de Na<sub>2</sub>O y tiene una difracción de rayos X que difiere negliblemente de la Na - TMA - FU -1.

El agua de lavado es desmineralizada. Los porcentajes y partes por millón son dados en peso. Los modelos de difracción de rayos X se determinan por medio de radiación alfa Cu K en un difractómetro vertical Philips.

Se ensaya el catalizador usando una unidad continua de laboratorio a pequeña escala acoplada a analizadores de cromatografía gas-líquido en línea. El catalizador en forma de trozos de tamaño medio de 1 a 2,8 mm está contenido en un

5 tubo de acero inoxidable de 15 cm de largo y con un diámetro interno de 6 mm. El catalizador se activa primeramente in situ por calentamiento rápido hasta 380°C, y luego lentamente (0,52/mi  
 nuto) desde 380 a la temperatura de reacción, en donde se mantie  
 10 ne bajo nitrógeno durante 2 horas. El alcohol utilizado es metanol y las velocidades de alimentación de metanol y amoniaco se eligen para obtener una velocidad espacial líquida de 1,0 hr<sup>-1</sup>. La presión en el reactor es de 20 atmósferas y la temperatura oscila de 380 a 420°C. La relación molar de amoniaco a metanol varia de 0,35:1 a 2,5:1. Los resultados son dados en la Tabla 2.

TABLA 2

Relación molar Amoniaco:Metanol	Temp °C	Conversion%		Producto					
		Conversion%		molar % Mono		molar % Di		molar % Tri	
		A	B	A	B	A	B	A	B
0,35:1	380	82	28	9	18	16	24	75	58
"	400	92	39	10	10	18	16	72	74
1,5:1	380	93	77,8	32	42	26	27,5	42	30,5
"	400	97	94,2	32	38	28	27,5	40	37,5
"	420	98	98,4	34	37	27	27,5	39	35,5
2,5:1	380	92	63	36	44	26	26	38	29
"	400	97	86	37	42	28	27	35	31
"	420	98	96,5	39	41	28	28	33	31

A= Catalizador convencional de metilaminas amorfas silice-alúmina  
 B= Catalizador preparado anteriormente

EJEMPLO 2

Se prepara un segundo baño de catalizador en forma de píldoras, por la misma técnica que la descrita en el Ejemplo 1. Se evalúa como un catalizador de síntesis de metilaminas, por la misma técnica de nuevo a la descrita en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

TABLA 3

Relación molar amoníaco:metanol	Temp °C	Conversion %	Producto Molar %			Análisis % en peso		
			Mono-	Di-	Tri-	Mono-	Di-	Tri-
2,51 : 1	380	91,9	36,1	26,3	37,6	24,8	26,2	49,0
	400	97,1	37,2	27,4	35,4	25,8	27,5	46,6
	420	98,3	38,8	28,1	33,0	27,3	28,6	44,1
1,54 : 1	380	92,9	32,1	25,4	42,5	21,4	24,6	54,0
	400	97,1	32,5	26,6	40,9	21,8	26,0	52,2
	420	98,3	34,3	27,4	38,3	23,4	27,1	49,5
0,5 : 1	380	82,6	9,7	16,0	74,3	5,6	13,3	81,1
	400	91,6	9,7	18,1	72,2	5,6	15,2	79,2
	420	95,7	9,4	20,1	70,6	5,4	16,9	77,7

10

Los resultados muestran una gran actividad y selectividad del catalizador.

EJEMPLO 3

Se prepara y ensaya un tercer baño del catalizador por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

TABLA 4

Relación molar amoníaco:metanol	Temp °C	Conversion %	Producto Molar %			Análisis % en peso		
			Mono-	Di-	Tri-	Mono-	Di-	Tri-
2,49 : 1	380	66,4	44,4	26,3	29,3	32,2	27,6	40,3
	400	87,5	42,0	26,9	31,0	30,0	27,9	42,1
	420	96,8	41,4	27,5	31,1	29,5	28,4	42,1
1,49 : 1	380	78,7	42,1	27,4	30,4	30,2	28,4	41,4
	400	93,8	37,8	27,5	34,7	26,4	27,7	45,9
	420	98,6	37,2	27,5	35,3	25,8	27,6	46,5
0,51 : 1	380	29,6	17,9	23,8	58,3	11,0	21,1	67,9
	400	43,8	8,1	14,8	77,1	4,6	12,2	83,2
1,49 : 1	380	27,8	42,6	27,7	29,6	30,7	28,9	40,5
	400	31,7	41,6	28,3	30,1	29,8	29,3	40,9

Los resultados muestran el efecto sobre la selectividad de operado a bajas conversiones.

5

EJEMPLO 4

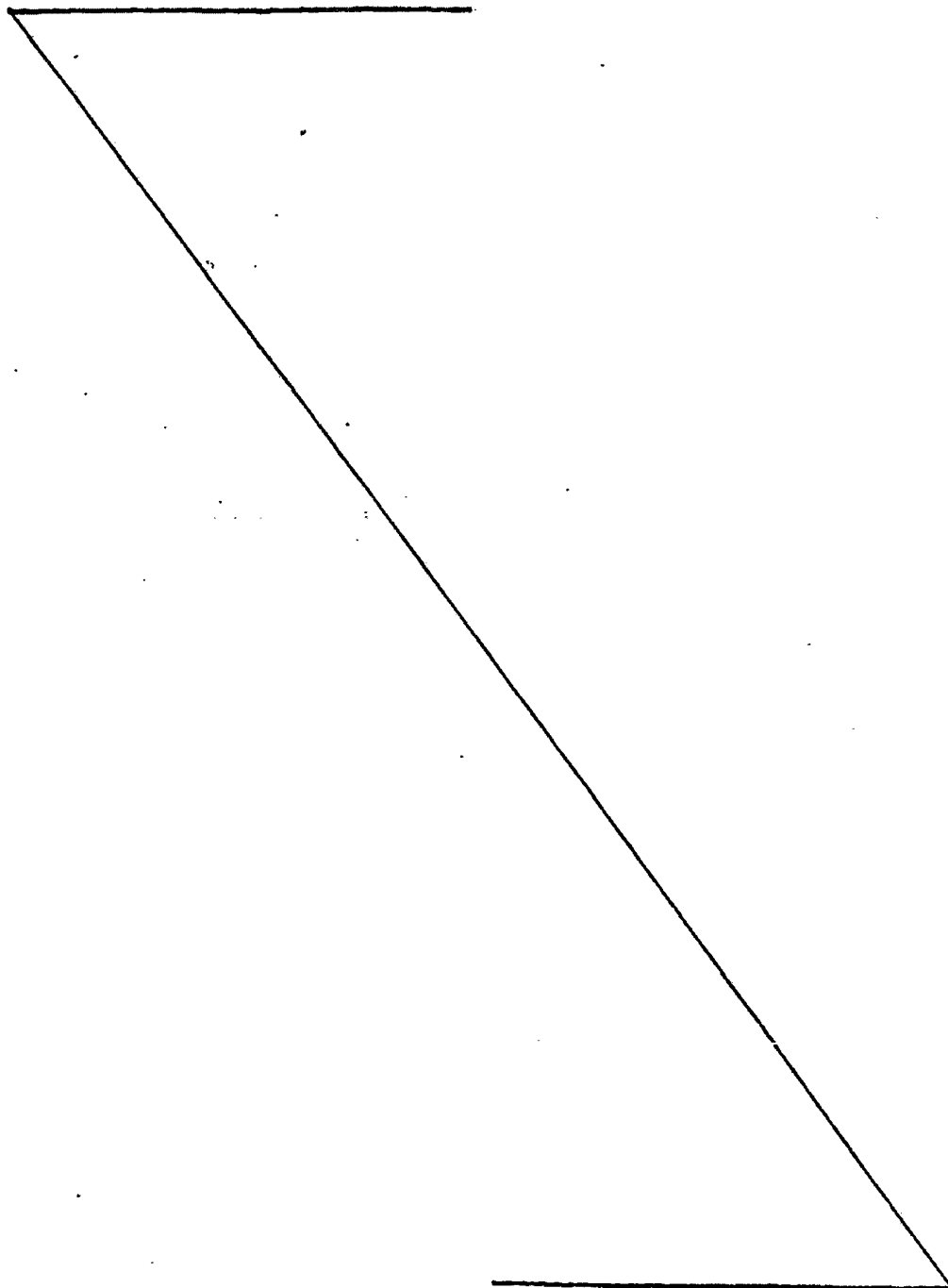
El catalizador preparado en el Ejemplo 2, se ensaya por la misma técnica pero a una gama de temperatura ampliamente superior. Los resultados son dados en la Tabla 5.

TABLA 5

Relación molar amoníaco:metanol	Temp °C	Conversion %	Producto Molar %			Análisis % en peso		
			Mono-	Di-	Tri-	Mono-	Di-	Tri-
1,49 : 1	320	37,1	41,7	22,5	35,8	29,3	22,9	47,7
	340	55,2	32,9	23,6	43,5	22,0	22,8	55,2
	360	76,1	28,7	25,5	45,8	18,8	24,2	57,0
	380	93,9	26,6	26,8	46,6	17,3	25,2	57,5
	400	97,4	27,4	26,3	46,3	17,9	24,8	57,3
	420	97,6	30,7	29,7	39,6	20,6	28,9	50,5

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

5



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la preparación de aminas, caracterizado porque comprende reaccionar un alcohol con amoniacó a temperatura elevada, en presencia de la forma hidrógeno de zeolita FU-1 ó de zeolita FU-1, en la cual alguno o todos los protones han sido reemplados por cationes bivalentes o trivalentes.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido en óxido de metal alcalino de zeolita FU-1 es inferior a 500 ppm p/p calculado como Na<sub>2</sub>O equivalente.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el contenido en amonio cuaternario de zeolita FU-1 es inferior a 2 % p/p calculado como carbono elemental.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se usa la forma hidrógeno de zeolita FU-1 en la que la zeolita es activada antes de usarse por calentamiento a una temperatura de 300 a 600°C.

20 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la forma de zeolita FU-1 usada, tiene alguno o todos los protones reemplazados por cationes calcio o de metal de tierra rara.

25 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el alcohol es un alcohol o aralcohol.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el alcohol es un alcohol inferior (C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>).

30 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, ca-

racterizado porque el alcohol es metanol.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación molar de amoniaco a alcohol es de al menos 0,25:1.

5 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación molar de amoniaco a alcohol está en la gama de 0,5:1 a 5:1.

7 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación molar de amoniaco a alcohol está en la gama de 1:1 a 3:1.

10 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se efectua a una temperatura en la gama de 5 a 100 atmósferas.

15 13.- Procedimiento para la preparación de aminas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 2 FEB. 1979

20 IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. M. GONZALEZ ACEVEDO Y DOMINGO  
p. p. Firmado J. Suarez Diaz