

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0708668-7 A2**

(22) Data de Depósito: 08/03/2007
(43) Data da Publicação: 07/06/2011
(RPI 2109)



(51) Int.Cl.:

C07C 209/50 2006.01
B01J 23/78 2006.01
B01J 29/072 2006.01
B01J 29/076 2006.01
C07C 211/03 2006.01
C07C 291/04 2006.01
C07B 61/00 2006.01

(54) Título: **MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE COMPOSTO CONTENDO NITROGÊNIO**

(30) Prioridade Unionista: 08/03/2006 JP 2006-062452

(73) Titular(es): Kao Corporation

(72) Inventor(es): Hideki Taniguchi, Masaharo Jono, Michio Terasaka, Tetsuaki Fukushima

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT JP2007054504 de 08/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/102568 de 13/09/2007

(57) Resumo: MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE COMPOSTO CONTENDO NITROGÊNIO. A presente invenção refere-se a um processo para produção de amina terciária alifática de alta pureza contendo uma quantidade menor de subprodutos, submetendo-se amidas de ácido alifáticas à redução por hidrogenação em condições moderadas, bem como um processo para produção de derivados de amina a partir de amina terciária alifática, com boa produtividade, de maneira economicamente vantajosa. A presente invenção refere-se a um processo para produção de uma amina terciária alifática submetendo-se uma amida alifática específica à redução por hidrogenação na presença de um catalisador contendo cobre e pelo menos um elemento selecionado no grupo que consiste em elementos pertencentes aos grupos 2, 3 e 7 da Tabela Periódica; o catalisador; e um processo para produção de óxido de amina por reação da amida terciária obtida pelo processo de produção acima com peróxido de hidrogênio.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE COMPOSTO CONTENDO NITROGÊNIO**".

Campo Técnico

A presente invenção refere-se a um processo para produção de compostos contendo nitrogênio, e mais particularmente a processos para produção de aminas terciárias alifáticas e derivados de amina.

Antecedentes da técnica

Aminas terciárias alifáticas são produtos intermediários importantes nos campos de aplicação doméstica e industrial, e tem sido usadas em amplas aplicações como por exemplo amaciantes de tecido, agentes antiestática, aditivos para gasolina, xampus, soluções de enxágüe (rinses), bactericidas e detergentes.

Como método para produção de aminas terciárias alifáticas, é conhecido um método de redução de amida em que uma amida obtida de ácidos graxos regenerativos baratos é usada como matéria-prima. Como processo de redução de amida, há vários métodos convencionais conhecidos que usam um catalisador baseado em cobalto, catalisador baseado em metal nobre, etc. Entretanto, quaisquer destes métodos convencionais exigem o uso de um solvente, resultando em problemas como produtividade deficiente.

O Documento de patente 1 descreve o método que usa um catalisador cobre / cromo. No Documento de patente 2 houve uma tentativa de melhorar a eficiência de desidratação e melhorar a reatividade adicionando fisicamente zeólita ao catalisador cobre / cromo. O Documento de patente 3 descreve o método de aumentar a durabilidade de um catalisador baseado em cobre / cromo por adição de manganês ao mesmo. O documento de Patente 4 descreve um catalisador baseado em cobre sem cromo, como um catalisador cobre / zinco, um catalisador cobre / zinco/ rutênio e um catalisador cobre / níquel / rutênio.

Documento de Patente 1 : DE 1493839A

Documento de Patente 2 : USP 4448998

Documento de Patente 3 : USP 5075505

Documento de Patente 4 : JP 2001-302596A

Descrição da Invenção

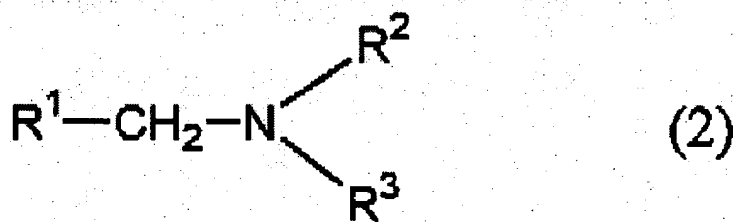
Problema A Ser Resolvido Pela Invenção

- Entretanto, os métodos descritos nos respectivos Documentos de patente acima tendem a sofrer de vários problemas, incluindo alta pressão de reação, grande carga de insumos de utilidades, pouca seletividade de reação, etc. A presente invenção provê um processo para produção de aminas terciárias alifáticas de alta pureza contendo uma quantidade menor de subprodutos, submetendo-se amidas de ácido alifáticas à redução por hidrogenação em condições moderadas e um processo para produção de derivados de amina, como óxido de amina de aminas terciárias alifáticas, com uma boa produtividade, de maneira economicamente vantajosa, bem como catalisadores usados para produção das aminas terciárias.

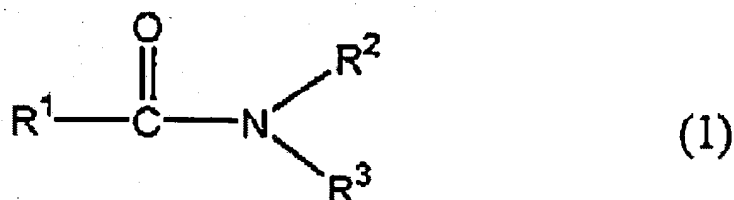
Meios para Resolver o Problema

- Assim, a presente invenção refere-se aos seguintes aspectos (1) a (3)

(1) Um processo para produção de uma amina terciária representada pela seguinte fórmula geral (2) :



- em que R¹ é um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado, linear ou ramificado, tendo de 1 a 23 átomos de carbono; e R² e R³ são, cada um, independentemente um grupo alquila linear ou ramificado tendo 1 a 6 átomos de carbono, o referido processo incluindo a etapa de submeter uma amida representada pela seguinte fórmula geral (1) :



em que R¹, R² e R³ possuem a mesma definição acima,
 à redução por hidrogenação na presença de um catalisador contendo cobre
 e pelo menos um elemento selecionado no grupo que consiste em elemen-
 tos pertencentes aos Grupos 2, 3 e 7 da Tabela Periódica (forma longa da
 5 Tabela Periódica);

(2) o catalisador definido no aspecto (1) acima, que é usado no
 processo definido no aspecto (1) acima; e

(3) um processo para produção de um óxido de amina, incluindo
 a etapa de reagir a amina terciária obtida pelo processo definido no aspecto
 10 (1) acima com peróxido de hidrogênio.

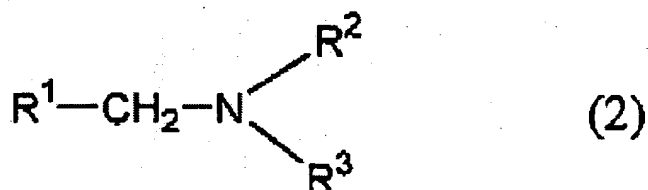
Efeito da Invenção

De acordo com a presente invenção, uma amina terciária alifáti-
 ca de alta pureza contendo uma quantidade menor de subprodutos pode ser
 produzida, submetendo-se uma amida de ácido alifática à redução por hi-
 15 drogenação em condições moderadas; e derivados de amina, como óxido de
 amina, que possuem uma estabilidade em estocagem excelente, podem ser
 produzidos a partir da amina terciária alifática, com boa produtividade, de
 maneira economicamente vantajosa.

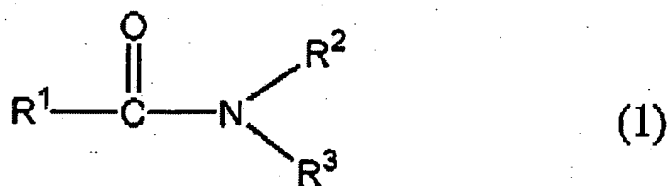
Melhor Modo de Realização da Invenção

20 Os presentes inventores verificaram que os procedimentos téc-
 nicos acima podem ser realizados usando um catalisador contendo cobre e
 pelo menos um elemento selecionado no grupo que consiste em elementos
 pertencentes aos Grupos 2, 3 e 7 da Tabela Periódica.

No processo de produção de uma amina terciária de acordo com
 25 a presente invenção, a amina terciária representada pela seguinte fórmula
 geral (2) :



é produzida submetendo-se uma amida representada pela seguinte fórmula
 geral (1)



à redução por hidrogenação na presença do catalisador

Em cada uma das fórmulas gerais (1) e (2), R¹ representa um grupo hidrocarbônico alifático saturado ou insaturado, linear ou ramificado tendo 1 a 23 átomos de carbono. Enquanto isso, o grupo hidrocarbônico alifático ramificado também inclui um grupo alicíclico. R¹ é preferivelmente um grupo alquila ou alquenila linear ou ramificado tendo 7 a 23 átomos de carbono do ponto de vista da utilidade da amina terciária resultante. Exemplos do grupo alquila ou alquenila como R¹ incluem vários grupos heptila, vários grupos octila, vários grupos nonila, vários grupos decila, vários grupos undecila, vários grupos dodecila, vários grupos tridecila, vários grupos tetradecila, vários grupos pentadecila, vários grupos hexadecila, vários grupos heptadecila, vários grupos octadecila, vários grupos nonadecila, vários grupos eicosanila, vários grupos heneicosanila, vários grupos tricosanila, vários grupos heptenila, vários grupos octenila, vários grupos nonenila, vários grupos decenila, vários grupos undecenila, vários grupos dodecenila, vários grupos tridecenila, vários grupos tetradecenila, vários grupos pentadecenila, vários grupos hexadecenila, vários grupos heptadecenila, vários grupos octadecenila, vários grupos nonadecenila, vários grupos icosenila, vários grupos heneicosenila e vários grupos beenila. Entre estes grupos são preferidos vários grupos heptila, vários grupos nonila, vários grupos undecila, vários grupos tridecila, vários grupos pentadecila, vários grupos heptadecila, vários grupos nonadecila, vários grupos heneicosanila, vários grupos heptenila, vários grupos nonenila, vários grupos undecenila, vários grupos tridecenila, vários grupos pentadecenila, vários grupos heptadecenila, vários grupos nonadecenila e vários grupos heneicosenila. O termo "vários" usado aqui significa todos estes grupos tendo uma cadeia linear ou uma cadeia ramificada.

Em cada uma das fórmulas gerais acima (1) e (2), R² e R³ são, cada um, independentemente, um grupo alquila linear ou ramificado tendo 1 a 6 átomos de carbono. Enquanto isso, o "grupo alquila ramificado" também

inclui um grupo cicloalquila. Exemplos de R^2 e R^3 , respectivamente incluem metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, s-butila, t-butila, vários grupos pentila, vários grupos hexila, ciclopentila e cicloexila. Entre estes grupos alquila, são preferidos metila, etila e propila do ponto de vista de utilidade da amina terciária resultante. R^2 e R^3 podem ser iguais ou diferentes.

Exemplos da amida representada pela fórmula geral acima (1) incluem amidas de ácido N,N-dimetil alifático como N,N-dimetil caprilamida, N,N-dimetil-2-etilexano amida, N,N-dimetil caprinamida, N,N-dimetil lauroil amida, N,N-dimetil miristoil amida, N,N-dimetil palmitoil amida, N,N-dimetil esteraoil amida, N,N-dimetil isosteraoil amida, N,N-dimetil oleil amida e N,N-dimetil beenil amida; e compostos obtidos por substituição do grupo N,N-dimetil destas amida de ácido alifáticas por N,N-dietila, N,N-dipropila, N-etil-N-metila, N-metil-N-propila ou N-etil-N-propila.

Por outro lado, exemplos da amina terciária representada pela fórmula geral acima (2) incluem compostos de amina correspondentes aos compostos de amida exemplificados acima da fórmula geral (1). Exemplos específicos da amina terciária incluem aminas N,N-dimetil alifáticas como N,N-dimetil octil amina, N,N-dimetil-2-etilexil amina, N,N-dimetil decil amina, N,N-dimetil lauril amina, N,N-dimetil miristil amina, N,N-dimetil hexadecil amina, N,N-dimetil estearil amina, N,N-dimetil isostearil amina, N,N-dimetil oleil amina e N,N-dimetil beenil amina; e compostos obtidos por substituição do grupo N,N-dimetil destas aminas alifáticas por N,N-dietila, N,N-dipropila, N-metil-N-propila, N-etil-N-metila, N-metil-N-propila ou N-etil-N-propila.

O catalisador usado na presente invenção contém (a) cobre e (b) pelo menos um elemento selecionado no grupo que consiste em elementos pertencentes aos Grupos 2, 3 e 7 da Tabela Periódica (forma longa da Tabela Periódica), e preferivelmente contém, além dos componentes (a) e (b), (c) pelo menos um elemento selecionado no grupo que consiste em elementos pertencentes aos grupos 8 a 10 da Tabela Periódica.

O pelo menos um elemento selecionado no grupo que consiste em elementos pertencentes aos Grupos 2, 3 e 7 da Tabela Periódica como componente (b) é preferivelmente pelo menos um elemento selecionado no

grupo que consiste em cálcio, bário, manganês e lantânio dos pontos de vista de boa atividade e seletividade do catalisador resultante. Além disso, o pelo menos um elemento selecionado no grupo que consiste em elementos pertencentes aos grupos 8 a 10 da Tabela Periódica como componente (c) que pode ser usado no catalisador preferido é, preferivelmente, pelo menos um elemento selecionado no grupo que consiste em elementos do grupo da platina, mais especificamente, rutênio, ródio, paládio, ósmio, irídio e platina. Entre estes elementos do grupo da platina é mais preferido pelo menos um elemento selecionado no grupo que consiste em rutênio, ródio e paládio.

Exemplos de configurações preferidas do catalisador incluem catalisadores baseados em Cu/Ca, catalisadores baseados em Cu/Ba, catalisadores baseados em Cu/Mn, catalisadores baseados em Cu/Mn/Ru, catalisadores baseados em Cu/La/Ru e catalisadores baseados em Cu/La/Pd.

No catalisador usado na presente invenção, a razão mássica do componente (b) para o componente (a) [(b)/(a)] é preferivelmente de 0,05 a 10 e mais preferivelmente de 0,05 a 5 do ponto de vista de boa atividade do catalisador resultante. Além disso, a razão mássica do componente (c) para o componente (a) [(c)/(a)] é preferivelmente de 0,0001 a 0,1 e mais preferivelmente de 0,0005 a 0,05 do ponto de vista de boa atividade do catalisador resultante.

Na presente invenção, com o uso desse catalisador compósito baseado em metal, pode ser obtido um desempenho catalítico altamente econômico, nunca esperado de catalisadores feitos de uma única substância metálica.

O conteúdo dos respectivos elementos metálicos, exceto para os elementos do grupo da platina, pode ser quantitativamente determinado usando um analisador de fluorescência de raios x por dispersão de comprimento de onda. Mais especificamente, 5 g de tetraborato de lítio e um agente de coleta ($\text{LiCO}_3 : \text{LiBr} : \text{LiNO}_3 = 5 : 1 : 5$) são adicionados a 0,1 g de uma amostra contendo os respectivos elementos metálicos, e a mistura resultante é fundida com um álcali a 1050°C para preparar pérolas de vidro. As pérolas de vidro assim preparadas são avaliadas usando um analisador de fluores-

cência de raios x por dispersão de comprimento de onda "ZSX100e" disponível da Rigaku Corporation. Os valores de intensidade de raios x assim medidos, dos respectivos elementos metálicos da amostra são comparados com os de uma curva de calibração preparada com a mistura de amostras de alta pureza dos respectivos elementos metálicos em concentrações objetivadas, determinando assim o conteúdo do respectivo elemento metálico na amostra.

Por outro lado, o conteúdo dos elementos do grupo da platina no catalisador é determinado como a seguir: 0,5 g de uma amostra são carregados junto com hidrogenossulfato de amônio em uma quantidade de algumas dezenas de vezes a quantidade da amostra, em um tubo de teste feito de vidro duro e decompostos com aquecimento. O produto decomposto resultante é, então, dissolvido em água com aquecimento, e a solução obtida é submetida à espectrometria de emissão com plasma acoplado indutivamente (ICP) para medir o conteúdo dos elementos do grupo da platina na solução.

No catalisador usado na presente invenção, os metais compostos podem ser suportados em um veículo. Exemplos do veículo incluem sílica, alumina, sílica-alumina, zircônia, carvão ativado, zeólita e terra diatomácea, embora não limitados a esses. Estes veículos podem ser usados sozinhos ou em combinação de quaisquer dois ou mais dos mesmos. O método de suporte do catalisador no veículo não é particularmente limitado e pode ser apropriadamente selecionado entre métodos convencionalmente conhecidos como método de impregnação, método de precipitação e método de troca iônica, dependendo do tipo do veículo usado. A quantidade de catalisador suportado no veículo é, preferivelmente de 5 a 70 % em massa e mais preferivelmente de 10 a 60 % em massa, em termos de óxido metálico com base no veículo.

O catalisador usado na presente invenção pode ser produzido, por exemplo, pelo seguinte método:

Uma solução aquosa contendo nitratos, sulfatos e cloretos, etc., dos elementos metálicos respectivos é misturada com um agente alcalino como hidróxido de sódio e carbonato de sódio e adicionalmente, como uma

opção, com um veículo, para preparar um precipitado, e o precipitado assim preparado é submetido à separação sólido-líquido por um método adequado, como filtração e separação por centrifugação. Em seguida, o sólido obtido é lavado com água de troca iônica, seco e, então, calcinado, preferivelmente em uma temperatura de cerca de 300 a cerca de 1000°C, produzindo assim, o catalisador desejado na forma de um óxido metálico.

No processo para produção da amina terciária de acordo com a presente invenção, a amida representada pela fórmula geral (1) acima é submetida à redução por hidrogenação, na presença do catalisador assim produzido.

A redução por hidrogenação pode ser realizada em uma atmosfera de hidrogênio em pressão normal ou com uma pressão aplicada de hidrogênio, ou em um fluxo de hidrogênio em pressões normais ou sob pressão aplicada. A reação pode ser realizada por um método contínuo ou um método em batelada. No método em batelada, a quantidade de catalisador adicionado é usualmente de cerca de 0,05 a cerca de 20 % em massa e preferivelmente de 0,1 a 10 % em massa, com base na amida bruta, dos pontos de vista de boa reatividade, supressão da produção de subprodutos e baixos custos de produção. A temperatura de reação é usualmente de cerca de 140 a cerca de 300°C e preferivelmente de 160 a 270°C dos pontos de vista de melhoria da velocidade de reação e supressão da produção de subprodutos. A pressão de reação é usualmente de pressões normais a cerca de 25 MPa, preferivelmente de 0,1 a 5,0 MPa e mais preferivelmente de 0,1 a 3,0 MPa, dos pontos de vista de melhoria da velocidade de reação e supressão do aumento de carga de insumos de utilidades.

Assim, quando se submete a amida representada pela fórmula geral (1) à redução por hidrogenação em condições moderadas, a amina terciária representada pela fórmula geral (2) que contém uma quantidade menor de subprodutos e possui uma alta pureza pode ser produzida com boa produtividade de maneira economicamente vantajosa.

A presente invenção também provê um catalisador para produção de aminas terciárias que pode ser usado no processo acima para produ-

ção da amina terciária de acordo com a presente invenção. Os detalhes do catalisador são os mesmos descritos previamente.

Na presente invenção, é também fornecido um processo para produção de derivados de amina pelo uso da amina terciária produzida de acordo com o processo de produção acima, em particular um processo para produção de óxido de amina.

No processo para produção de óxido de amina, a amina terciária obtida pelo processo de produção acima é usada como matéria-prima e reagida com peróxido de hidrogênio.

Na presente invenção, como peróxido de hidrogênio a ser reagido com a amina terciária, podem ser usadas soluções aquosas industrialmente disponíveis contendo peróxido de hidrogênio em uma quantidade de 20 a 90 % em massa. Embora quaisquer das soluções aquosas contendo peróxido de hidrogênio dentro da faixa de concentrações acima especificada possam ser usadas na presente invenção, a concentração de peróxido de hidrogênio nas soluções aquosas é preferivelmente de 35% em massa, do ponto de vista de boa segurança e boa disponibilidade. A quantidade de peróxido de hidrogênio usada é preferivelmente de 0,9 a 1,2 mol, mais preferivelmente de 0,95 a 1,1 mol e ainda mais preferivelmente de 1,0 a 1,05 mol por 1 mol de amina terciária do ponto de vista de supressão de amina não reagida residual.

A temperatura usada na reação entre a amina terciária e peróxido de hidrogênio é preferivelmente de 20 a 100°C, mais preferivelmente de 30 a 95°C e ainda mais preferivelmente de 40 a 90°C do ponto de vista da supressão de decomposição de peróxido de hidrogênio. A reação entre a amina terciária e o peróxido de hidrogênio pode ser realizada na presença de um catalisador conhecido para promover a reação. Exemplos do catalisador usado na reação acima incluem dióxido de carbono, uma mistura de bicarbonato de sódio com pirofosfato de sódio, ácido cítrico, ácido tartárico e sais dos mesmos, e ácido fosfotúngstico e sais do mesmo.

Além disso, a reação entre a amina terciária e o peróxido de hidrogênio pode ser realizada em um solvente. Água pode ser usualmente

utilizada como o solvente. Entretanto, para controlar bem a viscosidade da solução aquosa de óxido de amina, água pode também ser usada em combinação com um solvente solúvel em água como metanol, etanol e isopropanol.

5 No processo para produção de amina terciária de acordo com a presente invenção, é possível produzir a amina terciária com alta reatividade. Além disso, com o uso da amina terciária assim produzida como matéria-prima, é possível produzir óxido de amina da mesma com baixos custos de produção. Assim, a amina terciária produzida pelo processo da presente invenção é adequadamente utilizada para produção de derivados de amina como óxido de amina. O óxido de amina tem sido usado como um ativador auxiliar para vários detergentes, por exemplo, adequadamente utilizado em amplas aplicações como agentes de limpeza para louça, xampus e detergentes para roupas.

15 Exemplos dos derivados de amina diferentes de óxido de amina que são produzidos a partir da amina terciária obtida de acordo com a presente invenção incluem cloreto de benzalcônio, sais alquil trimetil amônio e sais alquil dimetil amônio de ácido acético. Estes compostos podem ser produzidos por quaisquer métodos adequados conhecidos.

20 Exemplos

A presente invenção é descrita em maiores detalhes por referência aos seguintes exemplos. No entanto, deve ser notado que estes exemplos, são somente ilustrativos e não pretendem limitar a invenção aos mesmos.

25 Exemplo de Produção 1

Um frasco separável foi carregado com 100 g de nitrato de cobre triidratado e 39 g de nitrato de cálcio tetraidratado. O conteúdo do frasco foi dissolvido em 2000 ml de água, e então aquecido com agitação. O frasco foi carregado ainda com 31 g de zeólita sintetizada ("ZEOLUM F-9 disponível na Tosoh Corporation) a 50°C, sendo, então gotejados 584 g de uma solução aquosa a 10 % em massa de solução aquosa de Na_2CO_3 (teor de Na_2CO_3 : quantidade equimolar com base nos sais de metais) foi adicionada

gota a gota na solução obtida acima, a 90°C, durante 1 hora. A solução misturada resultante foi agitada por mais 1 hora. Depois disso, o precipitado resultante foi submetido à filtração e lavagem com água, e seco a 110°C durante um dia inteiro e uma noite. O produto seco obtido foi calcinado a 600°C em ar por 1 hora, sendo obtido assim um catalisador baseado em cobre. Em resultado disso, foi confirmado que a razão em massa de cobre para cálcio (Cu : Ca) nos óxidos metálicos contidos no catalisador de base cobre assim obtido era de 4 : 1, e a quantidade de catalisador suportado no veículo (proporção de óxido de cobre para a soma de óxido de cobre com veículo) era de 50 % em massa.

Exemplos de produção 2 e 3

O mesmo procedimento do Exemplo de produção 1 foi repetido exceto pelo fato da utilização de nitrato de bário ou nitrato de manganês no lugar de nitrato de cálcio, obtendo-se assim, respectivamente um catalisador de base cobre tendo a razão em massa entre os elementos metálicos mostrada na Tabela 1.

Exemplos de produção 4 e 5

O mesmo procedimento do Exemplo de produção 2 foi repetido exceto pelo fato da utilização de alumina ("MGA" disponível na Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.) ou um pó de zircônia ("RC-100" disponível na Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.) no lugar da zeólita sintetizada, obtendo-se assim, respectivamente um catalisador de base cobre tendo a razão em massa entre os elementos metálicos mostrada na Tabela 1.

Exemplo de produção 6

Um frasco separável foi carregado com 100 g de nitrato de cobre triidratado, 34 g de nitrato de manganês hexaidratado e 0,54 g de cloreto de rutênio. O conteúdo do frasco foi dissolvido em 2000 ml de água, e então aquecido com agitação. O frasco foi carregado ainda com 31 g de zeólita sintetizada ("ZEOLUM" F-9 disponível na Tosoh Corporation) a 50°C, sendo, então gotejados 549 g de uma solução aquosa a 10 % em massa de Na₂CO₃ (teor de Na₂CO₃ : quantidade equimolar com base nos sais metálicos) na solução obtida acima, a 90°C, durante 1 hora. A solução misturada

resultante foi agitada por mais 1 hora. Depois disso, o precipitado resultante foi submetido à filtração e lavagem com água, e seco a 110°C durante um dia inteiro e uma noite. O produto seco obtido foi calcinado a 500°C em ar por 1 hora, sendo obtido assim um catalisador baseado em cobre. Em resultado disso, foi confirmado que a razão em massa entre cobre, manganês e rutênio (Cu : Mn : Ru) nos óxidos metálicos contidos no catalisador de base cobre assim obtido era de 4 : 1 : 0,01, e a quantidade de catalisador suportado no veículo (proporção de óxido de cobre para a soma de óxido de cobre com veículo) era de 50 % em massa.

10 Exemplos de produção 7 e 8

O mesmo procedimento do Exemplo de produção 6 foi repetido exceto pelo fato da utilização de 20 g de nitrato de lantânio hexaidratado no lugar de 34 g de nitrato de manganês hexaidratado no Exemplo de produção 7, e a mudança da quantidade de nitrato de manganês hexaidratado de 34 g para 17 g e utilização de 0,44 g de cloreto de paládio no lugar de 0,54 g de cloreto de rutênio no Exemplo de produção 8, obtendo-se assim, respectivamente, um catalisador de base cobre tendo a razão em massa entre os elementos metálicos mostrada na Tabela 1.

Exemplo de produção comparativo 1

20 O mesmo procedimento do Exemplo de produção 1 foi repetido exceto pelo fato da utilização de 100 g de nitrato de cobre triidratado e 30 g de nitrato de zinco no lugar de 100 g de nitrato de cobre triidratado e 39 g de nitrato de cálcio tetraidratado, obtendo-se assim, um catalisador Cu/Zn tendo a razão em massa entre os elementos metálicos mostrada na Tabela 1.

25 Exemplo de produção comparativo 2

O mesmo procedimento do Exemplo de produção 6 foi repetido exceto pelo fato da utilização de 34 g de nitrato de níquel no lugar de 34 g de nitrato de manganês hexaidratado, obtendo-se assim, um catalisador Cu/Ni/Ru tendo a razão em massa entre os elementos metálicos mostrada na Tabela 1.

Tabela 1

	Metais	Razão entre os metais (razão em massa)	Veículo
Exemplo de produção 1	Cu-Ca	4 : 1	zeólita
Exemplo de produção 2	Cu-Ba	4 : 1	zeólita
Exemplo de produção 3	Cu-Mn	4 : 1	zeólita
Exemplo de produção 4	Cu-Ba	5 : 2	alumina
Exemplo de produção 5	Cu-Ba	4 : 0,5	zircônia
Exemplo de produção 6	Cu-Mn-Ru	4 : 1 : 0,01	zeólita
Exemplo de produção 7	Cu-La-Ru	4 : 1 : 0,01	zeólita
Exemplo de produção 8	Cu-Mn-Pd	4 : 0,5 : 0,01	zeólita
Exemplo de produção comparativo 1	Cu-Zn	4 : 1	zeólita
Exemplo de produção comparativo 2	Cu-Ni-Ru	4 : 1 : 0,01	zeólita

Exemplo 1

Uma autoclave rotativa foi carregada com 300 g de N,N-dimetil lauroil amida e 5 % em massa do catalisador produzido no Exemplo de Pro-

5 dução 1 (com base na amida bruta). O interior da autoclave foi purgado com nitrogênio e então hidrogênio foi introduzido na mesma até que a pressão interna da autoclave fosse aumentada para 0,5 MPa. Depois disso, enquanto se mantinha a pressão interna da autoclave em 0,5 MPa, hidrogênio foi in-

10 troduzido no sistema de reação a uma faixa de 40 l/h (1,35 mol/h por 1 mol de amida bruta). Em seguida, o sistema de reação foi aquecido a 250°C sendo reagidos nesta temperatura os respectivos componentes, uns com os outros, e o produto de reação amostrado quando a quantidade de amida bruta foi reduzida a 1 %. O produto de reação assim amostrado foi submetido à

15 filtração para remover o catalisador do mesmo, e então a composição da solução de reação assim separada foi analisada por cromatografia gasosa. A composição do produto final de reação é mostrada na Tabela 2.

Exemplos 2 a 8 e exemplos comparativos 1 e 2

O mesmo procedimento do Exemplo 1 foi repetido exceto pelo fato da utilização de 5 % em massa (com base na amida bruta) dos respecti-

vos catalisadores, mostrados na Tabela 2, em lugar de 5 % em massa (com base na amida bruta) do catalisador obtido no Exemplo de Produção 1 na realização da reação. As composições dos respectivos produtos finais de reação são mostradas na Tabela 2.

5

Tabela 2

	Catalisador	Composição do produto de reação (% em massa)			
		Dimetil lauril amina	Dilauril monometil amina	Álcool laurílico	outros
Exemplo 1	Exemplo de produção 1	83,5	6,8	7,6	2,1
Exemplo 2	Exemplo de produção 2	84,9	5,2	8,3	1,6
Exemplo 3	Exemplo de produção 3	82,1	7,1	8,6	2,2
Exemplo 4	Exemplo de produção 4	85,6	4,9	7,1	2,4
Exemplo 5	Exemplo de produção 5	84,5	5,9	7,9	1,7
Exemplo 6	Exemplo de produção 6	78,6	11,6	5,7	4,1
Exemplo 7	Exemplo de produção 7	79,8	12,7	4,1	3,4
Exemplo 8	Exemplo de produção 8	76,5	14,3	4,6	4,6
Exemplo comparativo 1	Exemplo de produção comparativo 1	67,1	21,2	5,8	5,9
Exemplo Comparativo 2	Exemplo de produção comparativo 2	58,2	32,8	0,7	8,3

Exemplo 9

Uma autoclave rotativa foi carregada com 300 g de N,N-dimetil lauroil amida e 5 % em massa do catalisador produzido no Exemplo de Pro-

dução 1 (com base na amida bruta). Enquanto se mantinha a pressão de reação em 5 MPa, hidrogênio foi introduzido no sistema de reação a uma faixa de 40 l/h (1,35 mol/h por 1 mol de amida bruta). Em seguida, os respectivos componentes foram reagidos uns com os outros a uma temperatura mostrada na Tabela 3, e o produto de reação foi amostrado quando a quantidade de amida bruta foi reduzida a 1 %. O produto de reação assim amostrado foi submetido à filtração para remover o catalisador do mesmo, e então a composição da solução de reação assim separada foi analisada por cromatografia gasosa. A composição do produto final de reação é mostrada na Tabela 3.

Exemplos 10 a 12 e exemplo comparativo 3

O mesmo procedimento do Exemplo 9 foi repetido exceto pelo fato da utilização de 5 % em massa (com base na amida bruta) dos respectivos catalisadores, mostrados na Tabela 3, em lugar de 5 % em massa (com base na amida bruta) do catalisador obtido no Exemplo de Produção 1 na realização da reação. As composições dos respectivos produtos finais de reação são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3

	Catalisador	Temperatura de reação (°C)	Composição do produto de reação (% em massa)			
			DMLA ^{*1}	DLMA ^{*2}	LA ^{*3}	outros
Exemplo 9	Exemplo de produção 1	230	82,9	5,2	10,8	1,1
		250	83,2	9,4	3,7	3,7
Exemplo 10	Exemplo de produção 3	230	82,1	4,6	12,2	1,1
		250	82,6	10,1	3,3	4,0
Exemplo 11	Exemplo de produção 5	230	84,4	3,6	11,1	0,9
		250	86,4	4,8	5,6	3,2
Exemplo 12	Exemplo de produção 7	230	77,3	8,9	12,5	1,3
		250	81,1	13,5	3,1	2,3
Exemplo Comparativo 3	Exemplo de produção Comparativo 1	230	65,9	11,8	18,9	3,4
		250	65,1	18,4	8,8	7,7

Nota ^{*1}: DMLA = Dimetil lauril amina; ^{*2}: DLMA = Dilauril monometil amina;

^{*3}: LA = álcool laurílico.

Exemplo 13

Uma autoclave rotativa foi carregada com 300 g de N,N-dimetil lauroil amida e 5 % em massa do catalisador produzido no Exemplo de Produção 2 (com base na amida bruta). Enquanto se mantinha as respectivas pressões de reação como mostrado na Tabela 4, hidrogênio foi introduzido no sistema de reação a uma faixa de 40 l/h (1,35 mol/h por 1 mol de amida bruta). Em seguida, os respectivos componentes foram reagidos uns com os outros a 250°C, e o produto de reação foi amostrado quando a quantidade de amida bruta foi reduzida a 1 %. O produto de reação assim amostrado foi submetido à filtração para remover o catalisador do mesmo, e então a composição da solução de reação assim separada foi analisada por cromatografia gasosa. A composição do produto final de reação é mostrada na Tabela 4.

Exemplo Comparativo 4

O mesmo procedimento do Exemplo 13 foi repetido exceto pelo fato do uso de 5 % em massa (com base na amida bruta) do catalisador obtido no Exemplo de Produção Comparativo 1 no lugar de 5 % em massa (com base na amida bruta) do catalisador obtido no Exemplo de produção 2 na realização da reação. A composição do produto final de reação é mostrada na Tabela 4.

Tabela 4

	Catalisador	Pressão de reação (MPa)	Composição do produto de reação (% em massa)			
			DMLA ^{*1}	DLMA ^{*2}	LA ^{*3}	outros
Exemplo 13	Exemplo de produção 2	8	88,4	5,1	5,2	1,3
		2	86,6	5,4	6,8	1,2
		0,5	84,9	5,2	8,3	1,6
		0,2	81,1	10,5	5,7	2,7
Exemplo Comparativo 4	Exemplo de produção comparativo 1	8	65,1	18,4	8,8	7,7
		2	65,4	21,9	6,1	6,6
		0,5	67,1	21,2	5,8	5,9
		0,2	53,7	34,6	2,2	9,5

Nota ^{*1}: DMLA = Dimetil lauril amina; ^{*2}: DLMA = Dilauril monometil amina;

³ : LA = álcool laurílico.

Exemplo 14

Uma autoclave rotativa foi carregada com 300 g de N,N-dimetil estearil amida e 5 % em massa do catalisador produzido no Exemplo de
5 Produção 1 (com base na amida bruta). O interior da autoclave foi purgado com nitrogênio e então hidrogênio foi introduzido na mesma até que a pressão interna da autoclave fosse aumentada para 1,5 MPa. Depois disso, enquanto se mantinha a pressão interna da autoclave em 1,5 MPa, hidrogênio foi introduzido no sistema de reação a uma faixa de 40 l/h (1,35 mol/h por 1
10 mol de amida bruta). Em seguida, o sistema de reação foi aquecido a 250°C sendo reagidos nesta temperatura os respectivos componentes, uns com os outros, e o produto de reação amostrado quando a quantidade de amida bruta foi reduzida a 1 %. O produto de reação assim amostrado foi submetido à filtração para remover o catalisador do mesmo, e então a composição da
15 solução de reação assim separada foi analisada por cromatografia gasosa. Em resultado disso, foi confirmado que o produto final de reação era composto de 70,0 % em massa de N,N-dimetil estearil amina, 7,0 % em massa de N,N-diestearil metil amina e 5,6 % em massa de álcool estearílico.

Exemplo 15

20 O produto de reação obtido no Exemplo 1 foi submetido a procedimento de purificação e fracionamento por destilação, obtendo-se assim lauril dimetil amina (pureza medida por cromatografia gasosa ; 99,9 %). Um frasco de quatro bocas de 1 litro equipado com um termômetro, um agitador, um tubo de resfriamento e um funil de adição foi carregado com 258,8 g da
25 lauril dimetil amina assim obtida (peso molecular médio peso : 215,7) e 439,8 g de água de troca iônica, sendo o conteúdo do frasco aquecido a 90°C. Depois disso, 91,9 g de uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio a 45 % foi gotejada no frasco durante 1 hora. O conteúdo do frasco foi, então agitado a 90°C por 8 horas, obtendo-se assim um produto de reação
30 contendo cerca de 35 % de óxido de lauril dimetil amina. A cor e odor do produto assim obtido foram avaliados imediatamente após produção do mesmo e após conservação do produto a 60°C. Os resultados são mostra-

dos na Tabela 5.

Exemplos 16 e 17

O mesmo procedimento do Exemplo 15 foi repetido exceto pelo fato da utilização dos produtos de reação respectivamente obtidos nos Exemplos 4 e 8 no lugar do produto de reação obtido no Exemplo 1, obtendo-se, assim, respectivamente produtos de reação contendo óxido de laúril dimetil amina. A cor e odor dos produtos assim obtidos foram avaliados imediatamente após produção dos mesmos e após conservação do produto a 60°C. Os resultados são mostrados na Tabela 5.

10 Exemplo Comparativo 5

O mesmo procedimento do Exemplo 15 foi repetido exceto pelo fato da utilização do produto de reação obtido no Exemplo Comparativo 1 no lugar do produto de reação obtido no Exemplo 1, obtendo-se, assim, um produto de reação contendo óxido de laúril dimetil amina como desejado. A cor e odor do produto assim obtido foram avaliados imediatamente após produção do mesmo e após conservação do produto a 60°C. Os resultados são mostrados na Tabela 5.

A cor e odor dos respectivos produtos de reação foram avaliados pelos seguintes métodos.

20 (Avaliação de Cor)

A amostra foi posta em um recipiente de vidro de medição, para medir a cor da mesma usando um tintômetro "Lovibond Tintometer PFX995".

(Avaliação de Odor)

A amostra foi submetida a um teste sensorial por avaliadores especialistas para avaliar o odor da mesma de acordo com as seguintes notas ⊕, O, Δ, X.

Critérios de avaliação

⊕ : Excelente

O: Bom

30 Δ : ligeiramente deficiente

X : deficiente

Tabela 5

	Produto amínico	Cor (APHA)			Odor	
		IA ^{*1}	Após 3 dias	Após 6 dias	IA ^{*1}	Após 3 dias
Exemplo 15	Exemplo 1	5	30	250 a 300	O	O
Exemplo 16	Exemplo 4	10	40	300 a 500	O	O
Exemplo 17	Exemplo 8	5	30	300 a 400	O	O
Exemplo Comp. 5	Exemplo comp. 1	10	50	500<	O	Δ

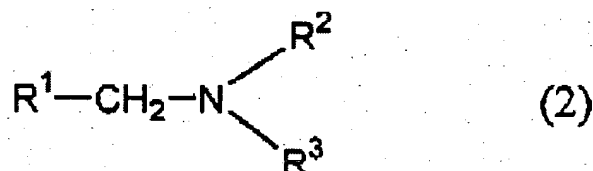
Nota ^{*1}: IA = imediatamente após produção

Aplicabilidade Industrial

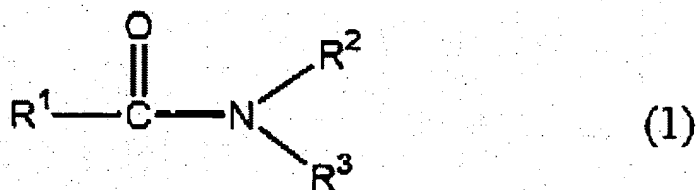
- No processo para produção de amina terciária de acordo com a presente invenção, a amina terciária alifática de alta pureza contendo uma quantidade menor de subprodutos pode ser produzida. A amina terciária alifática produzida de acordo com o processo da presente invenção é um produto intermediário importante nos campos de aplicação doméstico e industrial, e pode ser usado em amplas aplicações como, por exemplo, amaciantes de tecido para produtos de fibra, agentes antiestática, aditivos para gasolina, xampus, soluções de lavagem, bactericidas e detergentes.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produção de uma amina terciária representada pela seguinte fórmula geral (2) :



em que R¹ é um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado, linear ou ramificado, tendo de 1 a 23 átomos de carbono; e R² e R³ são, cada um, independentemente um grupo alquila linear ou ramificado tendo 1 a 6 átomos de carbono, o referido processo incluindo a etapa de submeter uma amida representada pela seguinte fórmula geral (1) :



em que R¹, R² e R³ possuem a mesma definição acima,
à redução por hidrogenação na presença de um catalisador contendo cobre e pelo menos um elemento selecionado no grupo que consiste em elementos pertencentes aos Grupos 2, 3 e 7 da Tabela Periódica (forma longa da Tabela Periódica).

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que pelo menos um elemento selecionado no grupo que consiste em elementos pertencentes aos Grupos 2, 3 e 7 da Tabela Periódica é pelo menos um elemento selecionado no grupo que consiste em cálcio, bário, manganês e lantânio.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que o catalisador contém adicionalmente pelo menos um elemento selecionado no grupo que consiste em elementos pertencentes aos Grupos 8 a 10 da Tabela Periódica.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, em que pelo menos um elemento selecionado no grupo que consiste em elementos pertencentes aos Grupos 8 a 10 da Tabela Periódica é pelo menos um elemento selecionado no grupo que consiste em elementos do grupo da platina.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, em que a razão em massa do pelo menos um elemento selecionado no grupo que consiste em elementos pertencentes aos Grupos 2, 3 e 7 da Tabela Periódica para o cobre (pelo menos um elemento selecionado no grupo
5 que consiste em elementos pertencentes aos Grupos 2, 3 e 7 da Tabela Periódica / cobre) no catalisador é de 0,05 a 10.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, em que o catalisador é usado em uma quantidade de 0,05 a 20 % em massa com base na amida representada pela fórmula geral (1).

10 7. Uso do catalisador como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6 no processo para produção de amina terciária como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6.

8. Processo para produção de um óxido de amina incluindo a etapa de reagir a amina terciária obtida pelo processo de acordo com qual-
15 quer uma das reivindicações 1 a 6 com peróxido de hidrogênio.

RESUMO

Patente de Invenção: "MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE COMPOSTO CONTENDO NITROGÊNIO".

- A presente invenção refere-se a um processo para produção de
- 5 aminas terciárias alifáticas de alta pureza contendo uma quantidade menor de subprodutos, submetendo-se amidas de ácido alifáticas à redução por hidrogenação em condições moderadas, bem como um processo para produção de derivados de amina a partir de aminas terciárias alifáticas, com boa produtividade, de maneira economicamente vantajosa. A presente invenção refere-se a um processo para produção de uma amina terciária alifá-
- 10 tica submetendo-se uma amida alifática específica à redução por hidrogenação na presença de um catalisador contendo cobre e pelo menos um elemento selecionado no grupo que consiste em elementos pertencentes aos grupos 2, 3 e 7 da Tabela Periódica; o catalisador; e um processo para pro-
- 15 dução de óxido de amina por reação da amida terciária obtida pelo processo de produção acima com peróxido de hidrogênio.