



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

(21) PI 0720828-6 A2



(22) Data de Depósito: 17/10/2007
(43) Data da Publicação: 25/02/2014
(RPI 2251)

(51) Int.Cl.:
C07C 209/50
B01J 23/72
B01J 23/78
B01J 23/80
B01J 23/89
B01J 29/072
C07C 211/08
C07B 61/00

(54) Título: MÉTODO PARA PRODUZIR COMPOSTO (57) **Resumo:**
CONTENDO NITROGÊNIO

(30) Prioridade Unionista: 28/12/2006 JP 2006-355014,
13/07/2007 JP 2007-183990, 13/07/2007 JP 2007-183990, 28/12/2006
JP 2006-355014

(66) Prioridade Interna: 860446

(73) Titular(es): Kao Corporation

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

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

(86) Pedido Internacional: PCT JP2007070257 de 17/10/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/081635de
10/07/2008

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

CAMPO TÉCNICO

5 A presente invenção refere-se a um processo para produzir compostos contendo nitrogênio, e mais particularmente, a um processo para produzir aminas terciárias.

TÉCNICA ANTECEDENTE

10 Aminas terciárias alifáticas são produtos intermediários importantes de amaciantes de tecidos, agentes antiestáticos, aditivos para gasolina, xampus, enxágues, bactericidas, detergentes, etc. e têm sido usados em vastos campos de aplicação domésticos e industriais.

Como método de produção das aminas terciárias alifáticas, é conhecido um método de redução de amida no qual um composto de amida obtido a partir de ácidos graxos regenerativos baratos é usado como matéria-prima. Como o método de redução de amida, existem vários métodos convencionalmente conhecidos usando um catalisador à base de cobre/cromo, um catalisador à base de metal nobre, etc. Por exemplo, o Documento de Patente 1 descreve o método usando um catalisador à base de metal nobre. Entretanto, o método descrito no Documento de Patente 1 inevitavelmente requer o uso de um solvente, resultando em problemas tais como baixa produtividade. No Documento de Patente 2, tentou-se intensificar uma eficiência de desidratação e melhorar a reatividade pela adição física de zeólito a um catalisador de paládio/rênio. Entretanto, o método descrito no Documento de Patente 2 requer uma alta pressão reacional. Também o Documento de Patente 3 descreve o método usando um catalisador à base de cobre/cromo. Entretanto, o método descrito no Documento de Patente 3 também requer uma alta pressão reacional, assim como um grande custo de recursos. O Documento de Patente 4 descreve o método de intensificar a durabilidade de um catalisador à base de cobre/cromo pela adição de manganês a isso. Entretanto, o método descrito no Documento de Patente 4 também requer uma alta pressão reacional e o fluxo de uma grande quantidade em excesso de hidrogênio pelo sistema reacional. Além disso, o Do-

cumento de Patente 5 descreve o método de reduzir uma amida usando um catalisador de hidrogenação, no qual um catalisador à base de cobre/cromo é mencionado como um exemplo preferido do catalisador de hidrogenação. Entretanto, esses catalisadores usados nos métodos convencionais acima
 5 devem ser manuseados com muito cuidado por questões de segurança, etc. no descarte. Consequentemente existe uma demanda pelo desenvolvimento de catalisadores sem cromo.

O Documento de Patente 6 descreve o método usando um catalisador à base de cobre sem cromo tal como um catalisador de cobre/zinco,
 10 um catalisador de cobre/zinco/rutênio e um catalisador de cobre/níquel/rutênio. Entretanto, esse método é ainda insatisfatório na seletividade reacional.

Documento de Patente 1: JP 9-241222A

Documento de Patente 2: JP 63-255253A

15 Documento de Patente 3: DP 1493839A

Documento de Patente 4: USP 5075505

Documento de Patente 5: USP 2006-287556A

Documento de Patente 6: JP 2001-302596A

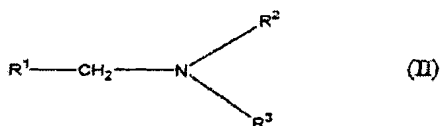
DESCOBERTA DA INVENÇÃO

20 PROBLEMA A SER SOLUCIONADO PELA INVENÇÃO

A presente invenção é direcionada a um processo para a produção de aminas terciárias alifáticas de elevada pureza contendo uma quantidade menor de subprodutos pelo uso de um catalisador sem cromo com uma boa produtividade de uma forma economicamente vantajosa.

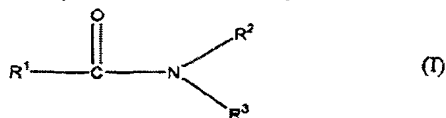
25 MEIOS PARA SOLUCIONAR O PROBLEMA

Deste modo, a presente invenção refere-se a um processo para produzir uma amina terciária representada pela seguinte fórmula geral (II):



em que R¹ é um grupo hidrocarboneto alifático linear ou ramificado com de 5
 30 a 23 átomos de carbono; e R² e R³ são cada um independentemente um grupo alquil linear ou ramificado com de 1 a 6 átomos de carbono e pode ser

o mesmo ou diferente, o referido processo incluindo o passo de reduzir um composto amida representado pela seguinte fórmula geral (I):



em que R^1 , R^2 e R^3 são os mesmos definidos acima,

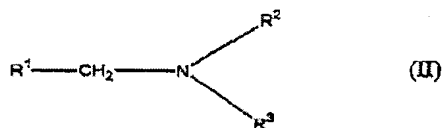
- 5 na presença de um catalisador contendo cobre e magnésio na proporção de massa de magnésio em relação a cobre (magnésio/cobre) de 0,01 a 20.

EFEITO DA INVENÇÃO

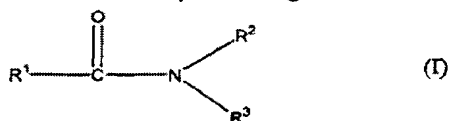
- De acordo com o processo da presente invenção, uma amina terciária alifática de elevada pureza contendo uma quantidade menor de subprodutos pode ser produzida com alta produtividade de um modo economicamente vantajoso pela redução do composto amida sob condições moderadas. Além disso, uma vez que um catalisador à base de cromo é usado no processo, o catalisador usado pode ser submetido ao tratamento de descarte com alta segurança.

15 MELHOR FORMA DE EXECUTAR A INVENÇÃO

No processo da presente invenção, uma amina terciária representada pela seguinte fórmula geral (II):



- em que R^1 é um grupo hidrocarboneto alifático linear ou ramificado com de 5 a 23 átomos de carbono; e R^2 e R^3 são cada um independentemente um grupo alquil linear ou ramificado com de 1 a 6 átomos de carbono e pode ser o mesmo ou diferente, é produzido pela redução de um composto amida representado pela seguinte fórmula geral (I):



- 25 em que R^1 , R^2 e R^3 são os mesmos definidos acima, na presença de um catalisador.

Em cada uma das fórmulas gerais acima (I) e (II), R^1 representa

um grupo hidrocarboneto alifático linear ou ramificado com de 5 a 23 átomos de carbono. O grupo hidrocarboneto alifático pode ser ou saturado ou insaturado. Entretanto, o grupo hidrocarboneto alifático ramificado envolve um grupo alicíclico.

5 Exemplos de R^1 em cada uma das fórmulas gerais (I) e (II) acima incluem vários grupos hexil, vários grupos heptil, vários grupos octil, vários grupos nonil, vários grupos decil, vários grupos undecil, vários grupos dodecil, vários grupos tridecil, vários grupos tetradecil, vários grupos pentadecil, vários grupos hexadecil, vários grupos heptadecil, vários grupos octadecil, 10 vários grupos nonadecil, vários grupos eicosanil, vários grupos heneicosanil, vários grupos docosanil, vários grupos tricosanil, vários grupos tetracosanil, vários grupos heptenil, vários grupos octenil, vários grupos nonenil, vários grupos decenil, vários grupos undecenil, vários grupos dodecenil, vários grupos tridecenil, vários grupos tetradecenil, vários grupos pentadecenil, 15 vários grupos hexadecenil, vários grupos heptadecenil, vários grupos octadecenil, vários grupos nonadecenil, vários grupos icosenil e vários grupos docosenil.

Dentre esses grupos como R^1 , do ponto de vista da utilidade das aminas terciárias obtidas, são preferidos os grupos alquil ou alquenil lineares 20 ou ramificados com de 5 a 21 átomos de carbono, e mais preferidos são os vários grupos pentil, os vários grupos heptil, os vários grupos nonil, os vários grupos undecil, os vários grupos tridecil, os vários grupos pentadecil, os vários grupos heptadecil, os vários grupos nonadecil, os vários grupos heneicosanil, os vários grupos heptenil, os vários grupos nonenil, os vários grupos undecenil, os vários grupos tridecenil, os vários grupos pentadecenil, os vários grupos heptadecenil, os vários grupos nonadecenil e os vários grupos heneicosenil. O termo "vários", conforme aqui utilizado, significa todos aqueles grupos com cadeia linear ou cadeia ramificada.

Em cada uma das fórmulas gerais (I) e (II) acima, R^2 e R^3 são 30 cada um independentemente um grupo alquil linear ou ramificado com de 1 a 6 átomos de carbono. Entretanto, o "grupo alquil ramificado" também inclui um grupo cicloalquil. Exemplos de cada um de R^2 e R^3 incluem metil, etil, n-

propil, isopropil, n-butil, isobutil, sec-butil, terc-butil, vários grupos pentil, vários grupos hexil, ciclopentil e ciclo-hexil. Dentre esses grupos alquil, são preferidos os grupos alquil com de 1 a 4 átomos de carbono, e mais preferidos são o metil, etil e propil.

5 Entretanto, R^2 e R^3 podem ser os mesmos ou diferentes um do outro.

Exemplos do grupo amida representado pela fórmula geral acima (I) incluem amidas do ácido N,N-dimetil alifático tais como N,N-dimetilcaprilamida, N,N-dimetil-2-etil-hexanoamida, N,N-dimetilcaprinamida, 10 N,N-dimetil-lauroilamida, N,N-dimetilmiristoilamida, N,N-dimetilpalmitoilamida, N,N-dimetilestearoilamida, N,N-dimetilisostearoilamida, N,N-dimetiloleilamida e N,N-dimetilbehenilamida; e compostos obtidos pela substituição do grupo N,N-dimetil dessas amidas de ácido alifático com N,N-dietil, N,N-dipropil, N-etil-N-metil, N-metil-N-propil ou 15 N-etil-N-propil. Dentre esses compostos amida, do ponto de vista da utilidade das aminas terciárias obtidas, são preferidas as amidas alifáticas N,N-dimetil, N,N-dietil ou N-etil-N-metil com de 8 a 22 átomos de carbono.

Por outro lado, exemplos da amina terciária representada pela fórmula geral acima (II) incluem compostos amina correspondendo aos com- 20 postos amida exemplificados acima de fórmula geral (I). Exemplos específicos de aminas terciárias incluem aminas N,N-dimetilalifáticas tais como N,N-dimetil-octilamina, N,N-dimetil-2-etil-hexilamina, N,N-dimetil-decilamina, N,N-dimetil-laurilamina, N,N-dimetil-miristilamina, N,N-dimetil-hexadecilamina, N,N-dimetil-e-stearilamina, N,N-dimetil-isostearilamina, N,N-dimetil-oleilamina e 25 N,N-dimetil-behenilamina; e compostos obtidos pela substituição do grupo N,N-dimetil dessas aminas alifáticas com N,N-dietil, N,N-dipropil, N-metil-N-propil, N-etil-N-metil, N-metil-N-propil ou N-etil-N-propil. Dentre esses compostos amina, são preferidas aquelas aminas terciárias correspondendo aos compostos amida preferidos exemplificados acima.

30 O catalisador usado na presente invenção é um catalisador contendo cobre e magnésio em uma proporção de massa em relação ao cobre (magnésio/cobre) de 0,01 a 20. Dos pontos de vista de uma atividade catalí-

5 tica alta e de uma alta seletividade do catalisador, exemplos do catalisador preferido incluem um catalisador de cobre suportado ou um catalisador de cobre/magnésio suportado o qual é formado pelo suporte de cobre, ou cobre e magnésio, em veículo composto de um óxido metálico contendo magnésio tal como magnésia, hidrotalcita contendo magnésio, sílica-magnésia e magnésia-alumina, e um catalisador cobre/magnésio suportado o qual é formado pelo suporte de cobre e magnésio em um veículo composto de sílica, alumina, zeólito, terra diatomácea, titânia, zircônia, carbono ativado, etc. Dentre esses catalisadores, são mais preferidos os catalisadores de cobre/magnésio suportados os quais são formados pelo suporte de cobre e magnésio em um veículo composto de sílica, alumina, zeólito ou terra diatomácea, e o catalisador de cobre suportado ou o catalisador de cobre/magnésio suportado o qual é formado pelo suporte de cobre, ou cobre e magnésio em um veículo composto de um óxido metálico contendo magnésio. Esses catalisadores podem ser usados individualmente ou em combinação de quaisquer dois ou mais desses.

20 Além disso, na presente invenção, um catalisador contendo um elemento metálico pertencendo ao Grupo VIII da Tabela Periódica, cálcio, bário, zinco, etc., pode ser também usado como um cocatalisador. Dentre esses cocatalisadores, dos pontos de vista de uma atividade altamente catalítica e de uma alta seletividade do catalisador, são preferidos os catalisadores compostos de cálcio, bário, zinco ou paládio. Esses cocatalisadores podem ser usados individualmente ou em combinação de quaisquer dois ou mais desses. Também esses cocatalisadores podem ser adequadamente incorporados no catalisador contendo cobre e magnésio. Além disso, esses cocatalisadores podem ser usados como um catalisador separado na forma de uma mistura com o catalisador contendo cobre e magnésio.

30 A proporção em massa de magnésio em relação a cobre (magnésio/cobre) no catalisador usado na presente invenção é de 0,01 a 20, preferivelmente de 0,03 a 15, mais preferivelmente de 0,05 a 10, ainda mais preferivelmente de 0,05 a 5, ainda mais preferivelmente de 0,05 a 1, e ainda mais preferivelmente de 0,1 a 1,0 dos pontos de vista de uma atividade al-

tamente catalítica e de uma alta seletividade do catalisador. A proporção em massa do cocatalisador em relação ao cobre (cocatalisador/cobre) é preferivelmente de 0,0005 a 0,5 e mais preferivelmente de 0,001 a 0,3 dos pontos de vista de uma atividade catalítica alta e de uma alta seletividade do catalisador. O conteúdo de cobre no catalisador é preferivelmente de 5 a 70% em massa, mais preferivelmente de 10 a 60% em massa e ainda mais preferivelmente de 15 a 55% em massa em termos de cobre metálico do ponto de vista de uma boa atividade catalítica.

Os conteúdos dos respectivos elementos constitucionais no catalisador usado na presente invenção podem ser medidos, por exemplo, pelo procedimento a seguir.

Uma amostra pesada em uma quantidade de 0,1 g é amostrada em um recipiente especial para sua decomposição. A amostra é misturada com 2 mL de ácido sulfúrico e a seguir aquecida. A seguir, quantidades apropriadas de peróxido de hidrogênio e ácido nítrico são adicionadas à amostra, e a solução resultante é novamente aquecida. Esses procedimentos são repetidos até que a solução fique transparente. Depois do esfriamento, a solução é transferida para um frasco de medição, e água pura é adicionada a ele para obter 50 ml de uma solução diluída. A solução obtida deste modo é submetida à análise espectral de emissão por ICP para medir os conteúdos dos respectivos elementos constitucionais.

O método de produção do catalisador usado na presente invenção não é particularmente limitado, e pode ser apropriadamente selecionado a partir de métodos conhecidos tais como, por exemplo, um método de impregnação, um método de precipitação e um método de troca iônica dependendo do tipo de veículo usado.

O catalisador usado na presente invenção pode ser produzido, por exemplo, pelo método a seguir.

Isto é, uma solução aquosa contendo nitratos, sulfatos, carbonatos, cloretos, amino complexos, etc. A seguir, uma solução aquosa alcalina contendo um hidróxido, um carbonato ou semelhante de sódio, potássio, etc. é gotejada na solução ou suspensão acima para obter um precipitado, e o

precipitado obtido dessa forma é submetido a uma separação sólido-líquida por um método adequado, tal como por filtração e separação por centrifugação. A seguir, o sólido obtido é lavado com água com íon trocado, seco e a seguir calcinado em uma temperatura preferivelmente de cerca de 300 até
5 cerca de 1000°C enquanto ar flui por ela e, mais preferivelmente, de 400 a 800°C enquanto ar flui por ela, produzindo deste modo o catalisador almejado na forma de um óxido metálico.

O catalisador produzido deste modo pode exibir um desempenho catalítico igual a ou maior do que o dos catalisadores de cobre/cromo convencionais. Consequentemente, pelo uso de tal catalisador, é possível
10 reduzir um composto amida sob condições moderadas.

No processo de produção da amina terciária de acordo com a presente invenção, o composto amida representado pela fórmula geral acima (I) é reduzido, preferivelmente pelo método de redução por hidrogenação, na presença do catalisador produzido. A reação de redução pode ser
15 executada em uma atmosfera de hidrogênio sob pressões normais ou sob uma pressão aplicada de hidrogênio, ou em um fluxo de hidrogênio sob pressões normais ou sob pressão aplicada. A reação pode ser efetuada por qualquer método contínuo ou por um método em batelada. No método em
20 batelada, a quantidade do catalisador usada é preferivelmente de 0,01 a 20% em massa, mais preferivelmente de 0,05 a 20% em massa, e ainda mais preferivelmente de 0,1 a 15% em massa com base no composto de amida bruto dos pontos de vista de uma boa reatividade, supressão da produção de subprodutos e baixos custos de produção. A temperatura reacional
25 é preferivelmente de 140 a 300°C e mais preferivelmente de 160 a 270°C a partir dos pontos de vista de intensificação da reatividade e supressão da produção dos subprodutos.

A pressão reacional em termos de uma medida de pressão é geralmente aproximadamente de pressões normais até cerca de 25 MPaG, preferivelmente de 0,1 a 5,0 MPaG, mais preferivelmente de 0,1 a 3,0
30 MPaG, e ainda mais preferivelmente de 0,1 a 2,5 MPaG dos pontos de vista de intensificação da reatividade e supressão do aumento no custo de recur-

sos. Além disso, a partir dos pontos de vista da intensificação da reatividade e supressão da produção de subprodutos, a reação é preferivelmente executada sob fluxo de hidrogênio, e a quantidade de hidrogênio que flui do sistema reacional é preferivelmente de 0,1 a 10,0 mol/h, e mais preferivelmente de 0,1 a 5,0 mol/h por 1 mol de amida bruta.

A composição do produto reacional obtido na reação de redução de hidrogênio de acordo com a presente invenção pode ser analisada por cromatografia a gás.

Deste modo ao submeter o composto amida representado pela fórmula geral (I) à redução com hidrogênio sob condições moderadas, a amina terciária representada pela fórmula geral (II) a qual contém uma menor quantidade de subprodutos e tem uma pureza mais elevada pode ser produzida com boa produtividade de modo economicamente vantajoso.

EXEMPLOS

A presente invenção é descrita em mais detalhes com referência aos Exemplos a seguir, etc. Entretanto, deve se verificar que os Exemplos e Exemplos Comparativos a seguir são somente ilustrativos e não são tencionados a limitar a invenção a eles.

EXEMPLO DE PRODUÇÃO 1

Um frasco separável foi carregado com 100 g de nitrato de cobre tri-hidratado e 69 g de nitrato de magnésio hexa-hidratado. Os conteúdos do frasco foram dissolvidos em 2 L de água com íon trocado, e a seguir aquecidos até 50°C durante agitação. O frasco foi ainda carregado com 38 g de zeólito sintetizado ("ZEOLUM F-9" disponível de Tosoh Corporation) e os conteúdos do frasco foram aquecidos até 90°C. A seguir, 724 g de uma solução aquosa de carbonato de sódio 10% foram gotejados no frasco durante 1 h, e a solução reacional obtida foi "amadurecida" por 1 h. A solução suspensa resultante foi esfriada, e a seguir submetida à filtração e lavagem com água, e adicionalmente seca a 110°C por um dia e noite inteiros. O produto seco resultante foi calcinado a 600°C por 1 h. Como resultado, foi confirmado que a proporção em massa de magnésio em relação ao cobre (magnésio/cobre) no óxido metálico obtido foi de 0,25, e o conteúdo de cobre no

catalisador foi de 34% em massa.

EXEMPLO DE PRODUÇÃO 2

Um frasco separado foi carregado com 33 g de óxido de magnésio ("KYOWA-MAG 150" disponível de Kyowa Chemical Industry, Co. Ltd.).

5 Os conteúdos do frasco foram suspensos em 1 L de água com íon trocado, e a seguir aquecidos até 90°C durante a agitação. A seguir, uma solução aquosa preparada pela dissolução de 100 g de nitrato de cobre tri-hidratado em 500 mL de água com íon trocado e 440 g de uma solução aquosa de carbonato de sódio 10% foram simultaneamente gotejados por 1 h na solu-

10 ção resultante, e a solução reacional obtida foi envelhecida por 1 h. A solução suspensa resultante foi esfriada, e a seguir submetida à filtração e lavagem com água, e depois seca a 110°C durante um dia e noite inteiros. O produto seco resultante foi calcinado a 450°C por 3 h. Como resultado, foi confirmado que a proporção em massa de magnésio em relação ao cobre

15 (magnésio/cobre) no óxido metálico obtido foi de 0,76, e que o conteúdo de cobre no catalisador foi de 40% em massa.

EXEMPLO DE PRODUÇÃO 3

O mesmo procedimento do Exemplo de Produção 2 foi repetido, exceto pelo uso, além de 100 g de nitrato de cobre tri-hidratado, de 0,108 g

20 de cloreto de paládio, e a calcinação foi efetuada a 600°C por 1 h. Como resultado, foi confirmado que o produto obtido foi um catalisador de cobre/paládio suportado em magnésia no qual as proporções em massa de magnésio em relação ao cobre (magnésio/cobre) e paládio em relação ao cobre (paládio/cobre) eram de 0,76 e 0,0024, respectivamente, e que o con-

25 teúdo de cobre no catalisador foi de 40% em massa.

EXEMPLO DE PRODUÇÃO 4

O mesmo procedimento do Exemplo de Produção 2 foi repetido, exceto pelo uso, além de 100 g de nitrato de cobre tri-hidratado, de 0,296 g de nitrato de zinco hexa-hidratado, e a calcinação foi efetuada a 600°C por 1

30 h. Como resultado, foi confirmado que o produto obtido foi um catalisador de cobre/zinco suportado em magnésia no qual as proporções em massa de magnésio em relação ao cobre (magnésio/cobre) e zinco em relação ao co-

bre (zinco/cobre) eram de 0,76 e 0,0025, respectivamente, e que o conteúdo de cobre no catalisador foi de 40% em massa.

EXEMPLO DE PRODUÇÃO 5

O mesmo procedimento do Exemplo de Produção 2 foi repetido, exceto pelo uso, além de 100 g de nitrato de cobre tri-hidratado, de 0,388 g de nitrato de cálcio tetra-hidratado, e a calcinação foi efetuada a 600°C por 1 h. Como resultado, foi confirmado que o produto obtido foi um catalisador de cobre/cálcio suportado em magnésia no qual as proporções em massa de magnésio em relação ao cobre (magnésio/cobre) e cálcio em relação ao cobre (cálcio/cobre) eram de 0,76 e 0,0025, respectivamente, e que o conteúdo de cobre no catalisador foi de 40% em massa.

EXEMPLO DE PRODUÇÃO 6

O mesmo procedimento do Exemplo de Produção 5 foi repetido, exceto pelo uso de 12,4 g de nitrato de bário no lugar de nitrato de cálcio tetra-hidratado, e pelo uso de 724 g de uma solução aquosa de carbonato de sódio a 10% como agente alcalino. Como resultado, foi confirmado que o produto obtido foi um catalisador de cobre/bário suportado em magnésia no qual as proporções em massa de magnésio em relação ao cobre (magnésio/cobre) e de bário em relação ao cobre (bário/cobre) foram de 0,76 e 0,25, respectivamente, e o conteúdo de cobre no catalisador foi de 36% em massa.

EXEMPLO DE PRODUÇÃO 7

O mesmo procedimento do Exemplo de Produção 1 foi repetido, exceto pelo uso de 100 g de nitrato de cobre tri-hidratado, de 34,5 g de nitrato de magnésio hexa-hidratado e de 33 g de hidrotalcita sintetizada representada pela fórmula: $Mg_{4,5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3,5H_2O$ ("KYOWARD 1000" disponível de Kyowa Chemical Industry, Co., Ltd) como veículo. Como resultado, foi confirmado que a proporção em massa de magnésio em relação a cobre (magnésio/cobre) no óxido metálico obtido foi de 0,30, e que o conteúdo de cobre no catalisador foi de 37% em massa.

EXEMPLO DE PRODUÇÃO 8

Um frasco separável foi carregado com 440 g de uma solução

5 aquosa de carbonato de sódio a 10% e 33 g de óxido de magnésio (produto comercial disponível de Kishida Chemical Co., Ltd.). Os conteúdos do frasco foram suspensos em 1,5 L de água com íon trocado, e a seguir aquecidos a 90°C durante a agitação. A seguir, uma solução aquosa preparada pela dissolução de 100 g de nitrato de cobre tri-hidratado em 500 mL de água com íon trocado foi gotejada na solução resultante por 1 h, e a solução reacional obtida foi envelhecida por 1 h. A solução suspensa resultante foi esfriada, e a seguir submetida à filtração e lavagem com água, e depois seca a 110°C por um dia e noite inteiros. O produto seco resultante foi calcinado a 450°C por 3 h. Como resultado, foi confirmado que a proporção em massa de magnésio em relação ao cobre (magnésio/cobre) no óxido metálico obtido foi de 0,76, e que o conteúdo de cobre no catalisador foi de 40% em massa.

EXEMPLO DE PRODUÇÃO 9

15 Um frasco separável foi carregado com 100 g de nitrato de cobre tri-hidratado e 15 g de nitrato de magnésio hexa-hidratado. Os conteúdos do frasco foram dissolvidos em 2 L de água com íon trocado, e a seguir aquecidos até 50°C durante agitação. O frasco foi ainda carregado com 33 g de zeólito sintetizado ("ZEOLUM F-9" disponível de Tosoh Corporation) e os conteúdos do frasco foram aquecidos até 90°C. A seguir, 724 g de uma solução aquosa de carbonato de sódio a 10% foram gotejados no frasco durante 1 h, e a solução reacional obtida foi envelhecida por 1 h. A solução suspensa resultante foi esfriada, e a seguir submetida à filtração e lavagem com água, e adicionalmente seca a 110°C por um dia e noite inteiro. O produto seco resultante foi calcinado a 600°C por 1 h. Como resultado, foi confirmado que a proporção em massa de magnésio em relação ao cobre (magnésio/cobre) no óxido metálico obtido foi de 0,05, e o conteúdo de cobre no catalisador foi de 38% em massa.

EXEMPLO DE PRODUÇÃO 10

30 O mesmo procedimento que o Exemplo de Produção 1 foi repetido, exceto pelo uso de sílica ("CARIACT Q-3", disponível da Fuji Silicia Chemical Co., Ltd.) no lugar do zeólito sintetizado. Como resultado, foi confirmado que a proporção em massa de magnésio em relação ao cobre

(magnésio/cobre) no óxido metálico obtido foi de 0,25, e que o conteúdo de cobre no catalisador foi de 34% em massa.

EXEMPLO DE PRODUÇÃO 11

O mesmo procedimento que o Exemplo de Produção 1 foi repetido, exceto pelo uso de alumina ("ALUMINA MGA", disponível da Mizusawa Industrial Chemicals Ltd.) no lugar do zeólito sintetizado. Como resultado, foi confirmado que a proporção em massa de magnésio em relação ao cobre (magnésio/cobre) no óxido metálico obtido foi de 0,25, e que o conteúdo de cobre no catalisador foi de 34% em massa.

EXEMPLO DE PRODUÇÃO COMPARATIVO 1

De acordo com o procedimento descrito no Exemplo de Produção 2 de JP 2001-302596A, um catalisador comparativo foi produzido e posteriormente calcinado a 450°C por 3 h. Como resultado, foi confirmado que o produto obtido foi um catalisador de cobre/zinco suportado em zeólito no qual a proporção em massa de zinco em relação ao cobre (zinco/cobre) foi de 0,25, e o conteúdo de cobre no catalisador foi de 35% em massa.

Mais especificamente, um frasco separável foi carregado com 100 g de nitrato de cobre e 30 g de nitrato de zinco. Os conteúdos do frasco foram dissolvidos em 2 L de água, e a seguir aquecidos sob agitação. O frasco foi ainda carregado a 50°C com 33 g de zeólito sintetizado ("ZEOLUM F9" disponível de Tosoh Corporation), e a seguir 546 g de uma solução aquosa de Na_2CO_3 a 10% (conteúdo da quantidade de Na_2CO_3 equimolar baseando-se em sais metálicos) foi gotejada a 90°C até a solução obtida acima durante 1 h. A solução reacional resultante foi envelhecida por 1 h. Depois disso, o precipitado obtido foi submetido à filtração e lavagem com água, e posteriormente seco a 110°C por 10 h. O produto seco obtido foi calcinado a 600°C por 1 h e a seguir a 450°C por 3 h, obtendo deste modo um catalisador de cobre/zinco suportado em zeólito.

EXEMPLO DE PRODUÇÃO COMPARATIVO 2

O mesmo procedimento do Exemplo de Produção Comparativo 1 foi repetido, exceto pela realização da calcinação a 600°C por 1 h no lugar da calcinação a 450°C por 3 h. Como resultado, foi confirmado que o produ-

to obtido foi um catalisador de cobre/zinco suportado em zeólito no qual a proporção em massa de zinco em relação ao cobre (zinco/cobre) foi de 0,25, e o conteúdo de cobre no catalisador foi de 35% em massa.

EXEMPLO 1

5 Uma autoclave giratória foi carregada com 300 g de N,N-dimetil-lauroilamida e 5% em massa (com base no composto de amida bruto) do catalisador produzido no Exemplo de Produção 1. O interior da autoclave foi purgado e substituído com nitrogênio, e a seguir hidrogênio foi introduzido ali até a pressão interna da autoclave ter atingido 0,5 MPa. A partir daí, enquan-

10 to a pressão interna da autoclave foi mantida a 0,5 MPa, hidrogênio foi introduzido no sistema reacional em uma taxa de 40 L/h (1,35 mol/h por 1 mol do composto de amida bruto). A seguir, o sistema reacional foi aquecido até 250°C na qual a reação de redução de hidrogênio foi efetuada por 6 h. O produto reacional obtido foi submetido à filtração para remover o catalisador dali, e a seguir a composição do produto reacional foi analisada por cromatografia a gás. A composição do produto reacional obtido desta forma está mostrada na Tabela 1.

EXEMPLO 2 E EXEMPLOS COMPARATIVOS 1 E 2

20 O mesmo procedimento que o do Exemplo 1 foi repetido, exceto pelo uso do catalisador produzido no Exemplo de Produção 2 ou o catalisador produzido no Exemplo de Produção Comparativo 1 ou 2 no lugar do catalisador produzido no Exemplo de Produção 1. As composições dos produtos reacionais respectivos estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1

	Tipo de catalisador	Taxa de conversão de amida (%)	Composição do produto reacional (% em massa)			
			Dimetil-laurilamina	Dilaurilmonometilamina	Álcool laurílico	Outros
Exemplo 1	Exemplo de Produção 1	70,3	56,8	6,4	3,3	3,8
Exemplo 2	Exemplo de Produção 2	79,2	66,0	5,8	3,1	4,3
Exemplo Comparativo 1	Exemplo de Produção Comparativo 1	51,3	41,3	3,3	4,2	2,5

Exemplo Comparativo 2	Exemplo de Produção Comparativo 2	68,8	55,5	4,7	3,3	5,3
-----------------------	-----------------------------------	------	------	-----	-----	-----

EXEMPLOS 3 A 11 E EXEMPLOS COMPARATIVOS 3 E 4

O mesmo procedimento como no Exemplo 1 foi repetido, exceto que os catalisadores respectivos produzidos nos Exemplos de Produção 3 a 11 e nos Exemplos de Produção Comparativos 1 e 2 foram usados no lugar do catalisador produzido no Exemplo de Produção 1, e a reação de redução de hidrogênio foi efetuada pelo período de tempo conforme mostrado na Tabela 2 enquanto mantendo a pressão reacional a 1,5 MPaG. Os produtos reacionais respectivos obtidos foram submetidos à filtração para remover os catalisadores dali, e as suas composições foram analisadas por cromatografia a gás. As composições dos produtos reacionais respectivos estão mostradas na Tabela 2.

	Tipo de catalisador	Tempo reacional (h)	Taxa de conversão de amida (%)	Composição do produto reacional (% em massa)			
				Dimetil-laurilamina	Dilauril-monometilamina	Álcool laurílico	Outros
Exemplo 3	Exemplo de Produção 3	7,0	99,8	83,1	9,4	5,2	2,1
Exemplo 4	Exemplo de Produção 4	6,5	99,7	82,9	8,3	6,0	2,5
Exemplo 5	Exemplo de Produção 5	7,0	99,6	83,1	9,1	5,3	2,1
Exemplo 6	Exemplo de Produção 6	9,0	98,2	82,7	4,3	8,1	3,1
Exemplo 7	Exemplo de Produção 7	6,5	98,5	81,9	5,2	8,7	2,7
Exemplo 8	Exemplo de Produção 8	7,5	99,8	83,8	7,9	6,5	1,6
Exemplo 9	Exemplo de Produção 9	9,0	95,1	78,2	10,3	4,6	2,0
Exemplo 10	Exemplo de Produção 10	9,0	96,7	77,2	5,4	10,1	4,0
Exemplo 11	Exemplo de Produção 11	9,0	97,8	81,6	8,2	5,4	2,6

Exemplo Comparativo 3	Exemplo de Produção Comparativo 1	9,0	75,1	57,6	7,5	5,6	4,4
Exemplo Comparativo 4	Exemplo de Produção Comparativo 2	9,0	89,1	73,4	4,9	7,4	3,4

EXEMPLO 12

O mesmo procedimento do Exemplo 1 foi repetido, exceto que o catalisador produzido no Exemplo de Produção 7 foi usado no lugar do catalisador produzido no Exemplo de Produção 1, e hidrogênio foi introduzido no sistema reacional em uma taxa de 20 L/h (0,68 mol/h por 1 mol de amida bruta) enquanto a pressão reacional foi mantida a 1,5 MPaG. O produto reacional obtido foi submetido à filtração para remover o catalisador dali, e a sua composição foi analisada por cromatografia a gás. Como resultado, foi confirmado que a taxa de conversão de amida foi de 90,1%, e que o produto reacional continha 79,5% de dimetil-laurilamina, 4,6% de dilaurilmonometilamina e 4,6% de álcool laurílico.

EXEMPLO 13

No Procedimento do Exemplo 12, quando a reação continuou por 9 h, a taxa de conversão da amida bruta alcançou o seu limite de detecção ou menos conforme medido por cromatografia a gás. Como resultado, foi confirmado que o produto reacional resultante continha 86,5% de dimetil-laurilamina, 6,6% de dilaurilmonometilamina e 5,4% de álcool laurílico.

EXEMPLO 14

O mesmo procedimento do Exemplo 12 foi repetido, exceto que o catalisador produzido no Exemplo de Produção 7 foi carregado em uma quantidade de 3% em massa (com base no composto de amida bruta) e hidrogênio foi introduzido no sistema reacional em uma taxa de 40 L/h (1,35 mol/h por 1 mol de amida bruta) para efetuar a reação de redução de hidrogênio por 9 h. O produto reacional obtido foi submetido à filtração para remover o catalisador dali, e a sua composição foi analisada por cromatografia a gás. Como resultado, foi confirmado que a taxa de conversão de amida foi

de 93,0% e que o produto reacional continha 79,9% de dimetil-laurilamina, 3,2% de dilaurilmonometilamina e 8,1% de álcool laurílico.

EXEMPLO 15

O mesmo procedimento do Exemplo 1 foi repetido, exceto pelo uso de 300 g de N,N-dimetilestearoilamida no lugar de N,N-dimetil-lauroilamida, e o uso do catalisador produzido no Exemplo de Produção 2 no lugar do catalisador produzido no Exemplo de Produção 1. O produto reacional obtido foi submetido à filtração para remover o catalisador dali, e a sua composição foi analisada por cromatografia a gás. Como resultado, foi confirmado que a taxa de conversão de amida foi de 74,3%, e que o produto reacional continha 60,2% de dimetilestearilamina, 4,1% de diestearilmonometilamina e 7,7% de álcool estearílico.

Entretanto, os conteúdos dos respectivos átomos metálicos nos Exemplos acima, etc., foram medidos pela análise espectral de emissão de ICP usando "JY238" disponível de Jobin Yvon Inc.

Também, as análises de cromatografia a gás das respectivas composições foram efetuadas usando os aparelhos a seguir.

Cromatógrafo a gás: HEWLETT PACKARD Series 6890

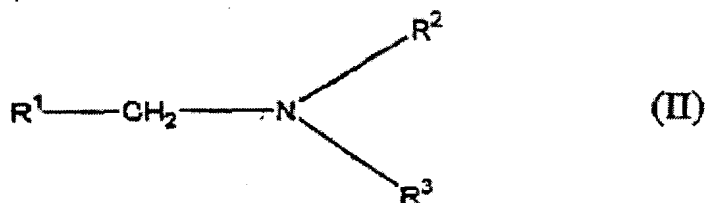
Coluna: "DB-17" disponível de J & W Inc. (diâmetro interno: 0,25 mm x comprimento: 15 m x espessura do filme: 0,5 μ m).

APLICABILIDADE INDUSTRIAL

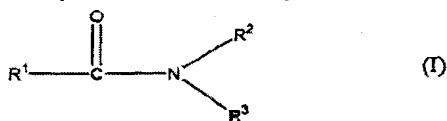
De acordo com o processo de produção da presente invenção, a amina terciária alifática de elevado grau de pureza contendo uma quantidade menor de subprodutos pode ser produzida com boa produtividade de um modo economicamente vantajoso. A amina terciária alifática produzida de acordo com o processo da presente invenção pode ser adequadamente usada como um produto intermediário para amaciantes de tecido, agentes antiestáticos, aditivos para gasolina, xampus, enxágues, bactericidas, detergentes, etc. em vastos campos de aplicação doméstica e industrial.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de uma amina terciária representada pela fórmula geral (II) a seguir:



- 5 em que R^1 é um grupo hidrocarboneto alifático linear ou ramificado com 5 a 23 átomos de carbono; e R^2 e R^3 são cada um independentemente um grupo alquila linear ou ramificado com 1 a 6 átomos de carbono e pode ser o mesmo ou diferente, o referido processo incluindo o passo de reduzir um composto amida representado pela seguinte fórmula geral (I):



10

em que R^1 , R^2 e R^3 são os mesmos definidos acima, na presença de um catalisador contendo cobre e magnésio na proporção de massa de magnésio em relação a cobre (magnésio/cobre) de 0,01 a 20.

- 15 2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, em que o conteúdo de cobre no catalisador é de 5 a 70% em massa em termos de cobre metálico.

- 20 3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que o catalisador ainda contém pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo em elementos metálicos pertencendo aos Grupos VIII da Tabela Periódica, cálcio, bário e zinco.

- 25 4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, em que uma proporção em massa de pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo em elementos metálicos pertencendo aos Grupos VIII da Tabela periódica, cálcio, bário e zinco ao cobre (pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo em elementos metálicos pertencendo aos Grupos VIII da Tabela periódica, cálcio, bário e zinco/cobre) no catalisador é de 0,0005 a 0,5.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 4, em que o catalisador é um catalisador de cobre/magnésio suportado o qual é formado pelo suporte de cobre e magnésio em um veículo compreendendo pelo menos um material selecionado do grupo consistindo em sílica, alumina, zeólito e terra diatomácea, ou um catalisador de cobre suportado
5 ou um catalisador de cobre/magnésio suportado o qual é formado pelo cobre suportado, ou cobre e magnésio, ou um veículo compreendendo um óxido metálico contendo magnésio.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, em que o composto amida representado pela fórmula geral (I) é reduzido por fluxo de hidrogênio em uma quantidade de 0,1 a 10 mol/h por 1 mol
10 do composto de amida.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, em que o catalisador é usado em uma quantidade de 0,01 a 20% em massa com base do composto amida representado pela fórmula geral (I).

RESUMO

Patente de Invenção: **"MÉTODO PARA PRODUZIR COMPOSTO CONTENDO NITROGÊNIO"**.

5 A presente invenção fornece um processo para produzir aminas terciárias alifáticas de alta pureza contendo uma quantidade menor de subprodutos pelo uso de um catalisador sem cromo com boa produtividade de uma forma economicamente vantajosa. A presente invenção refere-se a um processo para a produção de uma amina terciária pela redução de um composto de amida na presença de um catalisador contendo cobre e magnésio
10 em uma proporção molar de magnésio em relação a cobre (magnésio/cobre) de 0,01 a 20.