



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

(11) PI 0110008-4 B1

(22) Data do Depósito: 11/04/2001

(45) Data de Concessão: 19/04/2016
(RPI 2363)



(54) Título: PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UM SAL DE ÁCIDO CARBOXÍLICO POR DESIDROGENAÇÃO DE UM ÁLCOOL PRIMÁRIO

(51) Int.Cl.: C07C 51/235; C07C 227/02; C07F 9/38; B01J 35/04; B01J 23/72

(30) Prioridade Unionista: 11/04/2000 US 09/547,373

(73) Titular(es): MONSANTO TECHNOLOGY LLC

(72) Inventor(es): DAVID A. MORGENSTERN, JUAN P. ARHANCET, HOWARD C. BERK, WILLIAM L. MOENCH JR, JAMES C. PETERSON

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UM SAL DE ÁCIDO CARBOXÍLICO POR DESIDROGENAÇÃO DE UM ÁLCOOL PRIMÁRIO**".

Referência Cruzada a Pedidos Relacionados

5 Este Pedido é uma continuação parcial do Pedido de Patente U.S. N° de série 09/547.373 (depositado em 11 de abril de 2000). Todo o texto do Pedido de Patente U.S. n° de série 09/547.373 está ora incorporado a título de referência.

Campo da Invenção

10 Esta invenção refere-se, genericamente, a um novo processo para produção de um sal de ácido carboxílico. Mais particularmente, esta invenção refere-se a um processo para desidrogenação de um álcool primário (especialmente um aminoálcool como uma dietanolamina) na produção de um sal de ácido carboxílico (como ácido dissódio iminodiacético) usando
15 um catalisador contendo cobre ou prata, que também contém outros metais que propiciam características desejáveis, como durabilidade. Esta invenção refere-se genericamente, também, a novos catalisadores contendo cobre e prata que podem ser usados em tal processo, e a processos para produção de tais catalisadores.

20 **Fundamentos da Invenção**

Sais de ácido carboxílico são úteis em várias aplicações. Por exemplo, sais de ácido iminodiacético podem ser fosfometilados formando ácido N-(fosfometil)iminodiacético ("PMIDA") que, por sua vez, podem ser oxidados para formar N-(fosfometil)glicina (conhecido na indústria agrícola química como "glifosato"). Ver por exemplo, Gentilcore, Patente U.S. n°
25 4.775.498 (que descreve um método de fosfometilado um sal de ácido iminodiacético); Ebner, et al., PCT/US99/03402 (apresenta um método para oxidação de PMIDA). Sais de ácido nitrilotriacético, por exemplo, são excelentes agentes de quelação e conseqüentemente podem ser usados como
30 builder detergentes, agentes de amaciamento de água, auxiliares de desoxidação, auxiliares de tintura, agentes de revestimento de papel, inibidores de escama e agentes para prevenção da degeneração do sabão. E muitos sais

de ácido carboxílico (por exemplo sais de glicina, sais de ácido iminodiacético etc.) também podem ser neutralizados em seus correspondentes ácidos, sendo usados a seguir, por exemplo, como agentes de quelação, na preparação de alimento, e como matéria prima para produzir compostos farmacêuticos, produtos químicos agrícolas e pesticidas. Ver por exemplo, Franz et al., Glyphosate: A Unique Global Herbicide(ACS Monograph 189, 1997) páginas 234-41 (apresenta o uso de glicina e compostos do ácido iminodiacético como matéria prima para formar N-(fosfonometil)glicina).

Sabe-se, há muito tempo, que um sal de ácido carboxílico pode ser preparado a partir de um álcool primário por desidrogenação do álcool usando um catalisador contendo cobre ou contendo prata. Em 1945, Chitwood relatou primeiramente a formação de um sal de ácido carboxílico (especificamente, o sal de potássio de glicina) por oxidação de um álcool primário (especificamente, monoetanolamina) em um meio alcalino (especificamente, em uma mistura contendo hidróxido de potássio) usando um catalisador contendo cobre (especificamente, metal cobre ou óxido cúprico, que, ficou registrado pela redução em metal cobre sob condições de reação) ou um catalisador contendo prata (especificamente metal prata ou óxido de prata, que, ficou registrado pela redução em metal prata sob as condições e reação). Ver Chitwood, Patente U.S. nº 2.384.817. Chitwood, contudo, relatou que os compostos contendo cobre são desvantajosos para esta reação porque o cobre coagula com o tempo, fazendo com que os compostos contendo cobre tenham uma curta duração da atividade catalítica máxima. Chitwood também relatou que os compostos contendo prata têm atividade relativamente baixa (o óxido de prata também, foi relatado por coagular com o tempo).

Em 1988 Goto et al., relataram a formação de um sal de ácido carboxílico por oxidação de um composto etanolamina em uma solução alcalina, (especificamente uma pasta fluida contendo o hidróxido de um metal alcalino ou um metal alcalino-terroso) usando cobre de Raney. Ver Goto et al., Patente U.S. nº 4.782.183. Goto et al., relataram seletividades de pelo menos 94,8% quando da desidrogenação de monoetanolamina, dietanola-

mina e trietanolamina na formação de sais de glicina, ácido iminodiacético, e ácido nitrilotriacético, respectivamente. Cobre de Raney contudo, é desvantajoso porque (como os compostos contendo cobre de Chitwood) o cobre de Raney desativa com o tempo. Ver por exemplo, Franczyk, Patente U.S. nº 5.292.936 (Tabela 1 (que mostra o tempo de reação para cobre de Raney para aumentar de 4 para 8 horas durante 9 ciclos).

Várias descobertas foram descritas mostrando a instabilidade dos catalisadores de cobre quando usados para desidrogenar álcoois primários. Embora essas descobertas tenham realizado o uso dos catalisadores de cobre mais comercialmente viáveis, seus resultados ainda não são totalmente satisfatórios.

Franczyk, por exemplo, descreve que os catalisadores contendo cobre (particularmente, cobre de Raney) podem ser estabilizados mediante uso de um tal catalisador que também contém 50 a 1.000 partes por milhão de um ou mais vários outros metais selecionados do grupo que consiste em cromo, titânio, nióbio, tântalo, zircônio, vanádio, molibdênio, tungstênio, cobalto, níquel, bismuto, estanho, antimônio, chumbo, e germânio, sendo os metais mais preferidos vanádio, cromo e molibdênio. Ver Franczyk, Patente U.S. nºs 5.292.936, 5.367.112 e 5.739.390. Embora tais metais tendam a conferir um efeito estabilizante a um catalisador de cobre, este efeito diminui frequentemente, o mais das vezes, com o tempo. Ver por exemplo, patentes de Franczyk Tabela 2 (que ilustra o tempo de reação reduzindo de 5,8 horas para 8,0 horas durante 25 ciclos) e a Tabela 4 (que mostra o tempo de reação diminuindo de 3,1 para 5,5 horas durante 12 ciclos). Esta diminuição, é devida, pelo menos em parte, ao fato de que tais metais tendem a lixiviar com o tempo à medida que o catalisador é usado, particularmente onde o álcool primário ou o produto de desidrogenação é um agente de quelação (por exemplo, um sal do ácido iminodiacético).

Ebner et al., descreve o uso de um catalisador compreendendo cobre com suporte em um suporte resistente a alcalino, (particularmente um suporte de carbono) para desidrogenar álcoois primários na produção de sais de ácido carboxílico. Ver Ebner et al., Patente U.S. nº 5.627.125. Este

catalisador também compreende cerca de 0,05 a cerca de 10% em peso de um metal nobre para apoiar e dispersar o cobre para o suporte. Embora Ebner et al., relatem tempos de reação mais curtos com seu catalisador em relação aos catalisadores contendo cobre anteriormente apresentados, seu catalisador é oneroso, devido à necessidade do metal nobre para apoiar o cobre ao suporte. Além disso, o volume adicionado do catalisador de Ebner et al., ao suporte de carbono podem, em alguns casos, tornar incômodo o manuseio do catalisador, reduzindo conseqüentemente, a produção. Além disso, o catalisador de Ebner et al. freqüentemente perde atividade com o tempo, e uso (embora a velocidade de desativação seja freqüentemente menos do que a velocidade de desativação dos catalisadores de Franczyk). Ver, por exemplo, Ebner et al., Tabela 1 que mostra o tempo de reação aumentado de 103 para 150 minutos durante 9 ciclos (e Tabela 2 (que mostra o tempo de reação aumentando de 61 para 155 minutos durante 8 ciclos). Como com os catalisadores de Franczyk, este problema tende a surgir, particularmente onde o álcool primário ou o produto do sal de desidrogenação é um agente de quelação.

Outros catalisadores de cobre relatados contém um suporte que não de carbono, como, de SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 e similar. Ver por exemplo, Akzo Nobel, WO 98/13140 (apresentando um catalisador consistindo em cobre em ZrO_2). Esses suportes, contudo tendem a ser vulneráveis ao atrito sob as condições de reação normalmente presentes, quando da desidrogenação de um álcool primário, e são portanto, normalmente menos adequados do que os suportes de carbono de Ebner et al. Esta vulnerabilidade ao atrito tende a ocasionar, também que esses suportes apresentem fracas características de filtração.

O uso dos catalisadores contendo cobre e contendo prata em outros tipos de reações de oxidação também foi relatado. Os depositantes, contudo, desconhecem quaisquer destas revelações que mostram os problemas associados com catalisadores contendo cobre ou contendo prata nos processos que envolvem a desidrogenação dos álcoois primários para formar sais de ácido carboxílico.

Bournonville et al., descreve a formação de uma cetona por desidrogenação de um álcool secundário usando catalisador de níquel de Raney contendo 0,1 a 10% em peso de cobre, prata, ouro, estanho, chumbo, zinco, cádmio, índio ou germânio. Ver Bournonville et al., Patente U.S. nº 4.380.673. Esta reação, no entanto, não forma um sal de ácido carboxílico - formando um sal de ácido carboxílico iria requerer ainda a clivagem de um grupo alquila do grupo carbonila e a ligação subsequente de um sal hidróxi ao grupo carbonila. Além disso, Bournonville, et al., descrevem que sua reação é catalisada por níquel de Raney e que a função do metal adicional (por exemplo, cobre ou prata) é impedir a reação lateral de hidrogenólise Ver Bournonville et al., col. 3 linhas, 45-47. Isto está em contraste com reações de desidrogenação de álcoois primários usando catalisadores de cobre, como cobre de Raney, onde a atividade catalítica é providenciada, principalmente por átomos de cobre próximos à superfície do catalisador.

Yamachika et al. descrevem a formação de benzaldeídos pelo reduzir benzonitrilas na presença de ácido e de um catalisador de níquel de Raney que foi pré-tratado com uma solução de sal de cobre. Ver Yamachika et al., Patente U.S. nº 4.500.721. Yamachika et al., revela que, as condições do pré-tratamento com catalisador deve ser suficiente para formar um catalisador que contém de 5 a 80% (mais preferivelmente 10 a 60%) em peso de cobre. Yamachika et al., descreve que a presença do cobre aumenta o rendimento do benzaldeído durante a reação. Esta reação, entretanto, é realizada em um meio ácido, não é direcionada para a desidrogenação de álcoois primários (ou quaisquer outros álcoois), não formam sais de ácido carboxílico.

Assim, embora tenham sido relatados avanços positivos na conversão de um álcool primário em um sal de ácido carboxílico usando um catalisador contendo cobre, ainda persiste a necessidade quanto a um processo de fase líquida mais econômico que utiliza um catalisador que tem uma alta área superficial, possua alta atividade, e apresente estabilidade (ou seja, mantém sua atividade) durante o tempo com o uso. Esta necessidade existe particularmente onde o substrato álcool primário e/ou produto sal de ácido

carboxílico é um agente de quelação (ou seja, um sal do ácido iminodiacético).

O hidrogênio produzido pela desidrogenação dos álcoois primários também pode ser útil, particularmente na produção de células de combustível. Por exemplo, W.H. Cheng, em *Acc. Chem. Rev.*, vol. 32 685-91 (1999) descreve a conversão de álcoois primários tal como metanol em hidrogênio como uma fonte segura e prontamente transportável de células de combustível de hidrogênio para uma série de aplicações, mais notavelmente aplicações automotivas. Assim, o processo fase líquida mais econômico da presente invenção para desidrogenação dos álcoois primários também pode levar a uma produção mais econômica de hidrogênio de álcoois primários.

Sumário da Invenção

Esta invenção propicia um novo e aperfeiçoado processo de fase líquida para desidrogenação de álcoois primários para formar sais de ácidos carboxílicos. Particularmente, esta invenção propicia um processo de desidrogenação que pode usar um catalisador economicamente vantajoso (por exemplo, um catalisador que não requer a presença de metais preciosos caros). Esta invenção também providencia um processo de desidrogenação que usa um catalisador tendo uma alta área superficial (por exemplo, pelo menos cerca de 20 m²/g, e mais tipicamente pelo menos cerca de 35 m²/g. Esta invenção propicia adicionalmente um processo de desidrogenação que utiliza um catalisador que mantém sua atividade, mesmo em um meio líquido alcalino, agitado mecanicamente, contendo um ou mais agentes de quelação, ou seja as condições de reação onde a desativação do catalisador de cobre tenha sido tradicionalmente, mais pronunciada). Esta invenção propicia ainda um processo de desidrogenação que pode utilizar um catalisador contendo cobre que tem menos volume por unidade de área superficial de cobre do que o catalisador tradicional contendo cobre suportado em carbono.

Sumariamente, portanto, esta invenção direciona-se a um processo para produção de um sal de ácido carboxílico. Esse processo compreende o contato de um catalisador de desidrogenação com uma mistura

alcalina compreendendo um álcool primário.

Em uma modalidade, o catalisador compreende uma fase ativa contendo cobre na sua superfície e uma estrutura de apoio que é resistente à deformação substancial sob condições da reação de desidrogenação.

5 Em mais uma modalidade, o catalisador compreende uma esponja de metal compreendendo uma fase ativa contendo cobre na sua superfície e uma estrutura de suporte contendo pelo menos cerca de 10% em peso de metal sem ser cobre. Em uma modalidade preferida o catalisador compreende ainda uma estrutura de suporte contendo pelo menos cerca de
10 10% em peso de metal não-cobre e de cerca de 2% a cerca de 30% de cobre.

Em uma outra modalidade, o catalisador compreende um revestimento contendo cobre na superfície de um suporte metálico. O suporte compreende pelo menos cerca de 10% em peso de metal não-cobre. A reação contendo cobre compreende de cerca de 0,005 a cerca de 0,5 grama de
15 cobre por grama do referido suporte metálico.

Em uma outra modalidade, o catalisador compreende uma esponja metálica compreendendo pelo menos 15% em peso de metal não-cobre, e pelo menos cerca de 10% em peso de cobre. Em uma modalidade particularmente preferida, o catalisador de desidrogenação compreende ainda menos que cerca de 1% em peso de óxido metálico. Em mais uma modalidade particularmente preferida, o catalisador de desidrogenação compreende mais que cerca de 1% em peso de níquel, estanho, cromo, tungstênio, titânio, nióbio, tântalo, vanádio, molibdênio, manganês, bismuto, antimônio,
20 chumbo, germânio ou combinações destes.

Em uma outra modalidade, o catalisador compreende uma esponja metálica contendo pelo menos 10% em peso de metal não-cobre e de cerca de 2% a cerca de 30% de cobre.

De preferência, este catalisador compreende também cobre depositado na superfície da esponja metálica em uma concentração que varia desde cerca de 0,005 a cerca de 0,5 grama de cobre por grama de suporte de esponja metálica.
30

Em uma outra modalidade, o catalisador compreende (i) uma esponja metálica, (ii) pelo menos cerca de 70% em peso de metal e menos que cerca de 1% em peso de óxido metálico, ou (iii) pelo menos cerca de 70% em peso de metal e mais que cerca de 1% em peso de níquel, estanho, 5 cromo, tungstênio, titânio, nióbio, tântalo, vanádio, molibdênio, manganês, bismuto, antimônio, chumbo, germânio ou uma combinação destes. Nesta modalidade, o catalisador pode ser identificado pelo fato de que um consumo de referência de pelo menos 75% de um substrato de dietanolamina pode ser conseguido em um período de tempo de cerca de 3 horas sob 10 pressão máxima constante, quando tal catalisador é colocado em contato com uma mistura alcalina contendo o tal substrato formando ácido dissódio iminodiacético e H_2 sob as seguintes condições de referência: (i) a mistura alcalina, inicialmente consiste em 0,36 mol de dietanolamina, 0,77 mol de NaOH e 70 gramas de água, (ii) o peso do catalisador contatado com a 15 mistura alcalina é igual a 5% do peso da mistura alcalina, (iii) a desidrogenação da dietanolamina é realizada em um reator com um espaço principal não maior que 4 litros, e inicialmente contendo uma atmosfera de nitrogênio à pressão atmosférica; (iv) ambos o catalisador e a mistura alcalina estão a 150°C, quando contatados e mantidos a 150°C durante a desidrogenação de 20 dietanolamina e (v) a pressão no reator é deixada elevar-se espontaneamente, da pressão atmosférica no começo da reação até uma pressão máxima constante de 930,8 KPa manométrico (135 psig), após o que, o reator é continuamente aliviado para manter a referida pressão máxima constante de 930,8 KPa manométrico (135 psig). Aqui, "o período de tempo sob pressão 25 máxima constante" é o período entre o tempo em que a pressão atinge primeiro 135 psig e o tempo subsequente ao qual a evolução do hidrogênio da reação diminuiu primeiramente para 5 sccm. Ainda "o consumo de referência" do substrato de dietanolamina é o consumo total conforme medido no final do referido tempo de pressão máxima constante.

30 Em uma outra modalidade, o catalisador é caracterizado como sendo formado por um processo que compreende a deposição de uma fase ativa contendo cobre sobre a superfície de um suporte de esponja de metal.

O suporte de esponja de metal compreende pelo menos cerca de 60% em peso de um metal que não de cobre e de cerca de 2% a cerca de 30% em peso de cobre.

Em uma modalidade particularmente preferida, a presente invenção direciona-se para um processo para a produção de um sal de ácido dissódio iminodiacético. O processo compreende o contato de um catalisador de desidrogenação com uma mistura aquosa compreendendo um hidróxido de metal alcalino e dietanolamina. O catalisador compreende uma fase ativa contendo cobre na superfície de um suporte metálico. O suporte metálico compreende pelo menos cerca de 50% em peso de um metal não-cobre selecionado do grupo consistindo em níquel, cobalto, ferro e estanho, o uma combinação destes.

Esta invenção provê também um novo e aperfeiçoado catalisador contendo cobre que pode, por exemplo, ser usado em reações de oxidação de fase líquida, particularmente reações de desidrogenação de fase líquida que convertem álcoois primários em sais de ácido carboxílico. Mais especificamente, esta invenção propicia um catalisador contendo cobre que é economicamente vantajoso, devido a por exemplo, não requerer a presença de metais preciosos caros. Esta invenção também propicia um catalisador que tem uma grande área superficial. Esta invenção propicia ainda um catalisador que mantém sua atividade com o tempo de uso, mesmo em um líquido alcalino, mecanicamente agitado, contendo um ou mais agentes de quebração. Esta invenção propicia ainda um catalisador contendo cobre que tem menos volume por unidade de área superficial de cobre do que os catalisadores tradicionais compreendendo cobre suportados em carbono, sendo, por isso mesmo mais fáceis de filtrar. Esta invenção propicia ainda um catalisador contendo cobre que tem maior resistência ao atrito do que os catalisadores tradicionais compreendendo cobre ou compreendendo cobre em suportes de carbono.

Em suma, portanto, esta invenção dirige-se a um catalisador de oxidação contendo cobre (o termo "oxidação" inclui, sem limitação, a reações de desidrogenação). Em uma modalidade, o catalisador de oxidação

compreende um fase ativa contendo cobre em sua superfície e uma estrutura de suporte que é resistente `a deformação substancial sob condições alcalinas ou de reação de quelação.

5 Em outra modalidade o catalisador de oxidação compreende uma esponja metálica compreendendo uma fase ativa contendo cobre em sua superfície e uma estrutura de suporte. A estrutura de suporte contém pelo menos 10% em peso de metal sem ser cobre.

10 Em mais uma modalidade, o catalisador de oxidação compreende uma esponja metálica compreendendo uma fase ativa contendo cobre em sua superfície e uma estrutura de suporte. O catalisador é caracterizado por ser produzido por um processo compreendendo a deposição de uma fase ativa contendo cobre na superfície de uma esponja metálica compreendendo uma estrutura de suporte contendo pelo menos 60% em peso de metal não-cobre e de cerca de 2% a cerca de 30% em peso de cobre.

15 Em mais uma modalidade, o catalisador de oxidação compreende um suporte metálico (de preferência um suporte de esponja metálica) revestido de cobre. O suporte compreende pelo menos cerca de 10% em peso de metal não-cobre e de cerca de 2% a cerca de 30% em peso de cobre. O revestimento contendo cobre compreende de cerca de 0,005 a cerca de 0,5
20 grama de cobre por grama do suporte metálico.

Esta invenção também se dirige a um processo para produção de um catalisador de oxidação contendo cobre.

25 Em uma modalidade, este processo compreende depositar uma fase ativa contendo cobre sobre a superfície de um suporte de esponja metálica compreendendo pelo menos cerca de 60% em peso de metal não-cobre e de cerca de 2% a cerca de 30% de cobre.

30 Em mais uma modalidade, este processo compreende depositar uma camada contendo cobre na superfície de um suporte metálico onde o suporte metálico compreende pelo menos cerca de 10% em peso de metal não-cobre e a camada contendo cobre compreende de cerca de 0,005 a cerca de 0,5 grama de cobre por grama do referido suporte metálico.

Outros objetos e características desta invenção tornar-se-ão,

parcialmente evidentes, e parcialmente mencionados a seguir.

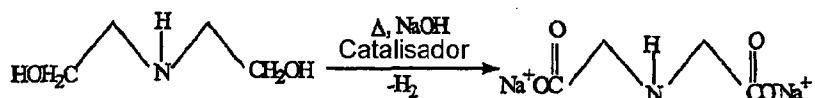
Descrição das Modalidades Preferidas

O processo desta invenção pode ser usado, genericamente, para converter qualquer álcool primário em um sal e ácido carboxílico. Como aqui empregado, um "álcool primário" é qualquer álcool compreendendo um grupo hidróxi ligado a um carbono que é ligado a dois átomos de hidrogênio, ou seja, R-CH₂OH.

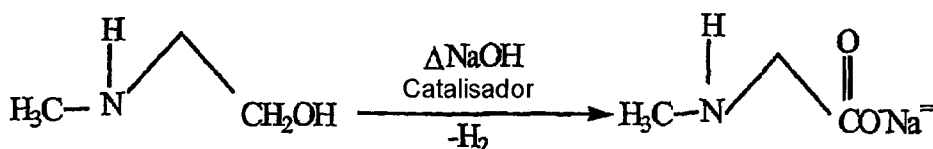
este processo desidrogena um álcool primário produzindo tanto, um sal de ácido carboxílico como gás hidrogênio. Tipicamente esta reação é realizada em uma zona de reação aquecida contendo o álcool primário, uma base e um catalisador contendo cobre ou prata. Como exemplo desta reação tem-se a desidrogenação de monoetanolamina em uma zona de reação aquecida contendo KOH para formar gás hidrogênio e o sal de potássio de glicina:



Um outro exemplo desta reação é a desidrogenação de dietanolamina (algumas vezes descrito na técnica como "DEA") em uma zona de reação aquecida contendo NaOH formando hidrogênio e ácido dissódio iminodiacético (algumas vezes descrito na técnica como "DSIDA").

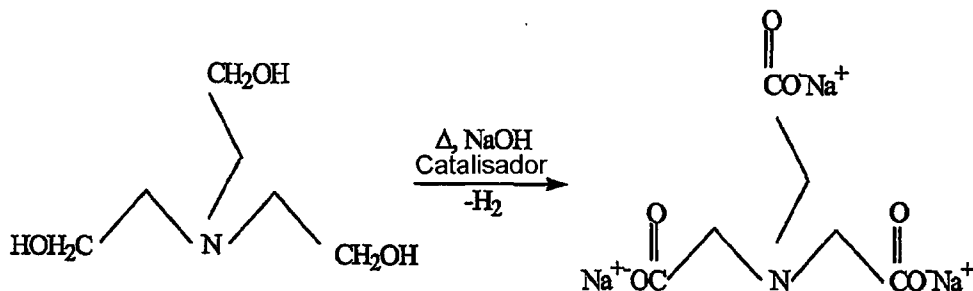


Mais um exemplo é a desidrogenação de uma N-alquilmonoetanolamina para formar um sal de uma N-alquil-glicina. O grupo alquila pode ser, por exemplo, metila (-CH₃). Neste exemplo, o produto de desidrogenação seria um sal de N-metil-glicina (ou seja, um sal de sarcosina).



Um outro exemplo é a desidrogenação de trietilamina para for-

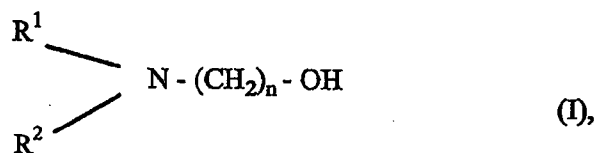
mar um sal de ácido nitriloacético.



A. Substrato de Álcool Primário Preferido

Este processo é particularmente útil para álcoois primários que contém grupos amino ou outras funcionalidades, que são reativas e suscetíveis de reações lateral. Em particular, β -aminoálcoois são suscetíveis de desidrogenação da ligação C-N e subsequente desalquilação, levando em seguida a uma formação de produtos laterais tipicamente indesejáveis.

Em uma modalidade desta invenção o álcool primário é uma alcanolamina (ou seja, um composto onde o nitrogênio de uma funcionalidade amina é ligado diretamente ao carbono de um álcool alquílico). Nesta modalidade o álcool primário de preferência tem a fórmula (I)



onde n é um n° inteiro variando de 2 a 20, e R¹ e R² são independentemente, hidrogênio, hidrocarbila ou hidrocarbila substituída.

Uma hidrocarbila pode ser qualquer grupo consistindo exclusivamente em carbono e hidrogênio. A hidrocarbila pode ser ramificada ou sem ramificação, pode ser saturada ou insaturada e pode compreender um ou mais anéis. Grupos hidrocarbila adequados incluem alquila, alquenila, alquinila e arila. Eles também incluem grupos alquila, alquenila, alquinila e arila substituídos com outros grupos hidrocarbila alifáticos ou cíclicos, tais como alcarila, alquenarila, e alquinarila.

Uma hidrocarbila substituída pode ser qualquer hidrocarbila onde pelo menos um átomo de hidrogênio foi substituído com um átomo diferente do hidrogênio ou um grupo de átomos contendo pelo menos um

átomo diferente de hidrogênio. Por exemplo, o átomo de hidrogênio pode ser substituído com um átomo de halogênio, como átomo de cloro ou flúor. O átomo de hidrogênio pode, alternativamente, ser substituído com um átomo de oxigênio ou um grupo contendo um átomo de oxigênio para formar, por exemplo, um grupo hidróxi, um éter, um éster, um anidrido, um aldeído, uma cetona ou um ácido carboxílico. O átomo de hidrogênio também pode ser substituído com um grupo contendo um átomo de nitrogênio para formar, por exemplo, um grupo amida ou nitro. Além disso o átomo de hidrogênio pode ser substituído com um grupo contendo um átomo de enxofre para formar, por exemplo, $-\text{SO}_3\text{H}$.

Tipicamente, R^1 e R^2 são independentemente ou: hidrogênio, $(\text{CH}_2)_x(\text{CH}_3)_m$, sendo X um n° inteiro que varia de 0 a cerca de 19 (particularmente de 1 a 6, e mesmo mais particularmente 1), sendo m 1 ou 2; $-(\text{CH}_2)_y\text{OH}$, sendo y um n° inteiro que varia de 1 a cerca de 20 (especialmente de 2 a 6); $(\text{CH}_2)_z\text{COOH}$ sendo z um n° inteiro que varia de 1 a cerca de 19 (especialmente de 1 a 5) ou fosfometila.

Em algumas modalidades preferidas, R^1 e R^2 são ambos hidrogênio (ou seja, a funcionalidade amina mostrada na fórmula (I) é uma amina primária). Um exemplo de um tal álcool é monoetanolamina.

Em outras modalidades preferidas, R^1 é hidrogênio e R^2 é hidrocarbila ou hidrocarbila substituída (ou seja, a funcionalidade amina mostrada na fórmula (I) é uma amina secundária). Exemplos de álcoois primários em que R^2 é hidrocarbila incluem N-metiletanolamina, N-etiletanolamina, N-isopropiletanolamina, N-butiletanolamina, e N-noniletanolamina. Exemplos de álcoois primários em que R^2 é uma hidrocarbila substituída incluem álcoois primários onde R^2 é $(\text{CH}_2)_y\text{OH}$ e y é um n° inteiro variando de 1 a cerca de 20 (mais preferivelmente 1 a 6 átomos de carbono). Um exemplo de tal álcool é dietanolamina. Outros exemplos de álcoois primários onde R^2 é uma hidrocarbila substituída inclui N-(2-aminoetil)etanolamina, N-(3-aminopropil)etanolamina, N-(carboximetil)etanolamina e N-(fosfometil)etanolamina. Etanolaminas N-substituídas, podem ser, por exemplo, preparadas usando os vários métodos do conhecimento da técnica. Por exemplo, uma cetona

pode ser condensada com monoetanolamina na presença de H₂, um solvente e um catalisador de metal nobre. Esta reação está descrita, por exemplo, em Cope, A.C. e Hancock, E.M. J.Am.Chem.Soc., 64, 1503-6 (1942). Etanolaminas N-substituídas também podem ser preparadas por combinação de uma amina monossubstituída (como metilamina) e óxido de etileno para formar a etanolamina monossubstituída. Esta reação está descrita por exemplo, em Y. Yoshida no Pedido de Patente Japonês n°.95-141575.

Em mais modalidades preferidas, ambos R¹ e R² são independentemente hidrocarbila ou hidrocarbila substituída (ou seja, a funcionalidade de amina mostrada na fórmula (I) é uma amina terciária). Exemplos de álcoois primários em que R¹ e R² são independentemente hidrocarbila incluem N,N-dimetiletanolamina, N,N-dietiletanolamina, e N,N-dibutiletanolamina. Exemplos de álcoois primários em que R¹ é hidrocarbila e R² é hidrocarbila substituída incluem álcoois primários onde R² é (CH₂)_y-OH e y é um n° inteiro variando desde 1 a cerca de 20 (mais preferivelmente de 1 a 6). Tais álcoois incluem, por exemplo, N-metildietanolamina, N-etildietanolamina, N-isopropildietanolamina e N-butildietanolamina. Outros exemplos de álcoois primários em que R¹ é hidrocarbila e R² é hidrocarbila substituído incluem N-etila,N-(2-aminoetil)etanolamina; N-etila,N-(2-aminoetil)etanolamina e N-metila,N-(3-aminopropil)etanolamina. Exemplos de álcoois primários em que R¹ e R² são hidrocarbila independentemente substituída incluem álcoois primários em que R¹ e R² são independentemente -(CH₂)_y-OH e y é um inteiro variando de 1 a cerca de 20 (mais preferivelmente de 1 a 6). Um exemplo de tais álcoois primários é trietanolamina. Outros exemplos de álcoois primários nos quais R¹ R² são hidrocarbila independentemente substituídas incluem tetra(2-hidroxietil)etilenodiamina e N-(fosfonometil),N-(carboximetil)etanolamina.

B. Catalisador

Descobriu-se que, de acordo com esta invenção a maciez do cobre é pelo menos um dos motivos pelos quais muitos catalisadores contendo cobre tradicionais (particularmente catalisadores de esponja de cobre como os descrito por Goto et al., na Patente U.S. n° 4.782.183) desativam

com o tempo. Mais especificamente, quando tais catalisadores são usados, suas superfícies tendem a se deformar e perder área superficial e as próprias partículas do catalisador tendem a aglomerar (esta aglomeração, por sua vez, reduz o acesso pelos reagentes aos sítios ativos do catalisador). Esses efeitos são particularmente pronunciados, quando os catalisadores tradicionais são usados em um reator de tanque agitado (ou, de outro modo, submetidos a agitação mecânica). Tanto a perda da área superficial como a aglomeração das partículas do catalisador reduzem a área superficial do catalisador, reduzindo assim a atividade do catalisador. Foi descoberto que, de acordo com a invenção contendo, a taxa de desativação pode ser expressivamente reduzida combinando-se o cobre com pelo menos um outro metal que, pelo menos em parte, propicia características de reforço ao cobre para produzir um catalisador mais durável.

Devido à prata ser um metal relativamente dúctil como o cobre, os mesmos princípios tendem a aplicar-se a catalisadores contendo prata. Catalisadores contendo prata contendo, são geralmente menos preferidos devido a seu custo relativamente mais alto comparado com catalisadores contendo cobre. Assim, a maioria da discussão a seguir concentra-se em catalisadores contendo cobre. Não obstante, deve ser reconhecido que esta discussão geralmente aplica-se também a catalisadores contendo prata.

1. Catalisadores compreendendo cobre em um suporte metálico

Em uma modalidade desta invenção o catalisador compreende uma fase ativa contendo cobre na superfície de uma estrutura de suporte interno. de preferência a estrutura de suporte é resistente à deformação sob as condições da reação de desidrogenação.

O catalisador pode compreender uma estrutura homogênea como uma liga monofásica ou uma estrutura heterogênea com mais que uma fase separada. Assim, a fase ativa contendo cobre pode estar presente na superfície da estrutura de suporte como uma fase discreta como um revestimento de cobre ou uma camada externa; como uma camada superficial, ou como parte de uma estrutura homogênea. É importante observar que, no caso de uma fase ativa contendo cobre compreendendo uma camada exter-

na do catalisador, a estrutura de suporte interno pode ser totalmente ou parcialmente coberta pela fase ativa contendo cobre.

Tipicamente, a fase ativa contendo cobre possui uma concentração de cobre de pelo menos cerca de 50% em peso de cobre, mais preferivelmente pelo menos 75% em peso de cobre, mesmo mais preferivelmente pelo menos cerca de 90% em peso de cobre, e mais preferivelmente pelo menos cerca de 95% em peso de cobre. Quando a fase ativa contendo cobre está presente como uma camada superficial, camada externa ou como uma fase discreta ou reação, a superfície do suporte de preferência compreende de cerca de 0,005 a cerca de 0,5 grama (mais preferivelmente de cerca de 0,03 a cerca de 0,5 grama, mesmo mais preferivelmente de cerca de 0,08 a cerca de 0,35 grama) de cobre por grama do referido suporte metálico. Em outras palavras, o catalisador de preferência contém cobre depositado na superfície do suporte metálico em uma concentração que varia desde cerca de 0,005 a cerca de 0,5 grama (mais preferivelmente de cerca de 0,03 a cerca de 0,5 grama, mais preferivelmente de cerca de 0,08 a cerca de 0,35 grama) de cobre por grama individual do suporte metálico.

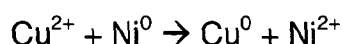
a. Estrutura de suporte

A estrutura de suporte pode compreender qualquer material adequado para suportar uma fase ativa contendo cobre, de preferência qualquer material não quebradiço com uma resistência à tração e/ou força de deformação maior do que o cobre. Tipicamente, a estrutura de suporte compreende um suporte metálico. Suportes metálicos adequados podem compreender uma ampla variedade de composições. Em geral, contudo, pelo menos cerca de 10% em peso do suporte metálico é metal que não de cobre. Em uma modalidade particularmente preferida, pelo menos cerca de 50% (mais preferivelmente pelo menos cerca de 65%, cerca de 80%, cerca de 85% ou mesmo pelo menos cerca de 90%) em peso do suporte metálico é metal que não de cobre (este metal que não de cobre pode compreender um único metal ou múltiplos metais). Em uma outra modalidade particularmente preferida, pelo menos cerca de 50% (mais preferivelmente de cerca de 60% a cerca de 80%) em peso do suporte metálico trata-se de cobre.

O metal ou liga do(a) qual o suporte metálico é feito, de preferência tem uma resistência à tração e/ou força de deformação maior do que o cobre sozinho. É particularmente preferido para concentração ter um força de deformação maior que cerca de 70 Mpa, mais preferivelmente maior que 100 Mpa, e mesmo mais preferível pelo menos 110 Mpa. É também particularmente preferido para a concentração ter uma resistência à tração maior do que 221 Mpa, mais preferivelmente maior do que 275 Mpa, e mesmo mais preferivelmente maior do que 300 Mpa. Por exemplo, uma composição contendo 70% em peso de cobre e 30% em peso de zinco, possui declaradamente uma força de deformação de 124 Mpa e uma resistência à tração de 331 Mpa, uma composição contendo 90% em peso de cobre e 10% em peso de níquel, tem declaradamente uma força de deformação de 110 Mpa e uma resistência à tração de 303 Mpa, e uma composição contendo 70% em peso de cobre e 30% em peso de níquel tem declaradamente uma força e deformação de 138 Mpa e uma resistência à tração de 372 Mpa. Ver A.S. Krisher e O. W. Siebert em Perry's Chemical Engineers' Handbook, págs, 23-42 a 233-49 (6a. ed. R.H. Perry D. Green e J.O Maloney eds. McGraw Hill, New York, NY (1984).

Em muitos exemplos prefere-se para o metal que não de cobre no suporte, que este seja relativamente não-reativo no meio alcalino (e frequentemente meio de quelação) deste processo. Tais metais, incluem, por exemplo, níquel, ouro, paládio e platina. Desses metais o níquel é tipicamente o mais preferido, devido a por exemplo, (1) o níquel geralmente custa menos do que os outros metais e (2) a deposição de cobre sobre um suporte contendo níquel é tipicamente menos difícil em relação à deposição do cobre sobre um suporte contendo uma quantidade significativa dos outros metais relacionados. Por exemplo, o cobre pode ser depositado sobre um suporte contendo níquel usando o processo simples de deposição por deslocamento eletroquímico. Existem, contudo outras técnicas (por exemplo, galvanização sem eletrodo e deposição de vapor químico metalo-orgânico) que podem ser usados com freqüência para depositar cobre sobre suportes compreendendo ouro, paládio e/ou platina.

Deve ser reconhecido que, outros metais (por exemplo, zinco, cobalto, ferro, e estanho) que mostram alguma reatividade em meios alcalinos e/ou quelantes também podem ser, com frequência, adequados. Isto é particularmente real devido ao cobre na superfície do suporte metálico tender a agir como um escudo para proteger o metal no suporte do meio de reação. Isto é também particularmente real onde metais menos resistentes à alcalinidade podem prover uma vantagem sobre um metal mais resistente a alcalinidade.. Por exemplo, é com frequência desejável depositar o cobre sobre a superfície do suporte metálico usando deposição de deslocamento eletroquímico (também descrito na técnica como "galvanização por imersão). Neste exemplo, o suporte metálico de preferência contém metal que tem um potencial de redução ao metal menor do que o potencial redutivo ao metal do cobre, ou seja, um potencial de redução ao metal menor que cerca de +343 mVolts versus NHE (eletrodo de hidrogênio normal). Metais com um tal potencial de redução incluem, por exemplo níquel, zinco, estanho, ferro e cobalto. A presença de um tal metal próximo da superfície do suporte permite a simples deposição do metal cobre na superfície do suporte por contato da superfície com uma solução de sal de cobre (normalmente um sal de Cu(II)). De modo mais específico, durante a deposição por deslocamento, um tal metal próximo da superfície do suporte tende a oxidar (e ficar na solução como um íon) quando colocado e contato com uma solução iônica de cobre. Como isto ocorre, os íons de cobre na solução próximos da superfície do suporte são reduzidos a metal cobre, que, por sua vez, deposita-se sobre a superfície do suporte. A reação que ocorre, por exemplo, quando um suporte compreendendo níquel é colocado em contato com uma solução de sal de cobre é



Deve ser reconhecido que, quando do revestimento com prata sobre um suporte metálico usando deposição de deslocamento eletroquímico, o suporte metálico, de preferência contém metal que tem um potencial de redução ao metal menor do que o potencial de redução ao metal da prata, ou seja, um potencial de redução ao metal inferior a cerca de +800 mVolts

versus NHE.

Como o precedente sugere, quando o catalisador é preparado, por deposição de cobre sobre a superfície do suporte usando deposição por deslocamento, é particularmente preferível usar um suporte contendo níquel porque o níquel tem pelo menos três características desejáveis: (1) um potencial de redução ao metal que é menor do que o potencial de redução ao metal do cobre, (2) estabilidade relativa nas condições de reação desta invenção e (3) maior resistência mecânica e resistência ao atrito do que o cobre.

Quando o suporte metálico compreende mais que um metal, é preferido que pelo menos cerca de 80% em peso (mais preferivelmente pelo menos cerca de 85% em peso, ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 90% em peso, e ainda mais preferivelmente essencialmente todos) os metais no suporte estão na forma de uma liga. Em uma modalidade particularmente preferida, os metais formam uma liga substituível (também conhecida como "liga monofásica"), onde a liga tem uma fase única, contínua. Embora ligas multifásicas (ou seja, ligas compreendendo pelo menos duas fases individuais) podem ser usadas, ligas monofásicas são geralmente preferidas, porque é difícil distribuir uniformemente o cobre sobre uma superfície de suporte multifásica, porque o cobre tende a revestir preferencialmente as partes ricas em cobre em relação as partes com pouco cobre na superfície. Seja a liga monofásica ou multifásica dependerá dos componentes da liga e de suas concentrações. Tipicamente, por exemplo, suportes metálicos consistindo essencialmente em níquel e cobre são monofásicas em qualquer concentração de níquel. Mas quando, por exemplo, o suporte consiste essencialmente em cobre e zinco, existem muitas concentrações de zinco (tipicamente, composições maiores do que cerca de 35% em peso) que orientam para a liga bifásica.

Deve ficar reconhecido que, o suporte também pode compreender átomos não metálicos (por exemplo, boro, carbono, silício, nitrogênio, fósforo, etc.) além dos átomos de metal. Uma liga contendo tal não-metal está descrita, tipicamente na técnica como uma "liga intersticial"

Suportes compreendendo uma tal liga podem ter várias vantagens, como resistência mecânica. Tipicamente, contudo, os catalisadores compreendendo uma liga intersticial contém pelo menos cerca de 70% de metal.

5 Em uma modalidade particularmente preferida, o suporte metálico é uma esponja metálica. Como aqui empregado, o termo "esponja metálica" refere-se a uma forma de metal finamente dividida e porosa com uma área superficial de pelo menos cerca de 20 m²/g e, mais tipicamente pelo menos cerca de 35 m²/g.

10 Tal área superficial pode ser medida usando, por exemplo, o método B.E.T. (Brunauer/Emmett/Teller) conhecido na técnica. Descobriu-se, que, de acordo com a invenção, que se o cobre for revestido sobre a superfície de um suporte de esponja metálica, o material resultante apresenta a resistência mecânica e alta área superficial do suporte da esponja combinado com a atividade catalítica desejada do cobre.

15 Esponjas metálicas estão disponíveis de W.R. Grace & Co. com a marca comercial "Raney" e são freqüentemente e geralmente descritas na técnica como "metais de Raney", a despeito da fonte. Os depositantes usam o termo "esponja metálica" ao invés de "metal de Raney" para garantir que as reivindicações apenas a este não fiquem limitadas ao uso das esponjas metálicas de W.R. Grace & Co.

20 Tipicamente, o tamanho de partícula médio preferido da esponja metálica é de pelo menos cerca de 0,1 μm, de preferência de cerca de 0,5 a cerca de 100 μm, mais preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 100 μm, ainda mais preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 75 μm, e mesmo mais preferivelmente de cerca de 20 a cerca de 65 μm.

25 Suportes de esponja podem ser preparados por técnicas genericamente conhecidos dos versados na técnica. Ver, geralmente, E. Lieber e F.L. Morritz, Adv. Catal. 5, 417 (1953) (uma revisão geral direcionada a metais de esponja). Em geral, técnicas para produção de esponjas metálicas compreendem formar uma liga que contém cerca de 50% em peso de um metal lixiviável, (tipicamente, alumínio) e de cerca de 50% em peso do metal

desejado; triturar a liga até um tamanho de partícula desejado e tratar as partículas de liga com uma pasta fluida de um hidróxido de metal alcalino (de preferência NaOH) para lixiviar pelo menos um aparte do metal lixiviável da liga. É freqüentemente preferido conduzir a lixiviação a uma temperatura menor que cerca de 50°C (mais preferivelmente não maior que cerca de 40°C e mesmo mais preferivelmente de cerca de 20°C a cerca de 40°C). Quando o metal lixiviável é lixiviado da partícula, ele deixa para trás vazios (por exemplo, poros) que aumentam dramaticamente a área superficial da partícula.

10 Deve ser reconhecido que, a técnica já referida acima não é o único método para produzir esponjas metálicas. Uma esponja de ferro, por exemplo, pode ser formada por redução do óxido de ferro a temperaturas tão baixas que a fusão não ocorre, tipicamente por misturação do óxido de ferro e coque e aplicação de um aumento limitado na temperatura. Ver Hawleys
15 Condensed Chemical Dictionary, 13a/ Ed. pág. 621 (Rev. por Richard J. Lewis, Sr. Van Nostrand Reinhold, New York, NY 1997)

Referências que descrevem a preparação das esponjas de níquel incluem, por exemplo, Augustine, Robert L. Catalytic Hydrogenation Techniques and Applications in Organic Synthesis (Marcel Dekker Inc.,
20 1965) apêndice nas pags. 147-149. Ver também Hawleys Condensed Chemical Dictionary 13a. Ed. pág. 955 (Revestimento. por Richard J. Lewis Sr. Van Nostrand Reinhold, New York, NY 1997) que descreve a técnica reconhecida genericamente de produção de esponja de níquel por lixiviação do alumínio de uma liga contendo 50% em peso de níquel e 50% em peso de
25 alumínio usando uma solução de soda cáustica com 25% em peso).

Referências que descrevem a preparação de esponjas de níquel/cobre incluem, por exemplo, D.J. Young, M.S. Wainwright, e R.B. Anderson J. Catal., 64. 116 (1980). Tais referências incluem, também, por exemplo, M.S. Wainwright e RB. Anderson J. Catal., 64, 124 (1980)

30 Referências que descrevem a preparação de esponjas de cobre/zinco incluem, por exemplo, A. J. Bridgewater, M.S. Wainwright, D.J. Young e J.P. Orchard, Aplicação Catal., 7, 369 (1983). Tais referências tam-

bém incluem, por exemplo, M.S. Wainwright, "Raney Copper and Raney Copper-Zinc Catalysts" Chem. Independentemente (Dekker), 68, 213-30 (1996).

Referências que descrevem a preparação de esponjas de níquel/ferro incluem, por exemplo, H.J. Becker e W. Schmidt em "Raney nickel-iron catalyst" Ger. Offen, DE 2713374 19780928 (1978).

Referências que descrevem a preparação de esponja de níquel/cobalto incluem, por exemplo, J.P. Orchard, A.D. Tomsett, M.S. Wainwright e D.J. Young em "Preparation and Properties of Raney Nickel-Cobalt Catalysts" J. Catal., vol. 84 pág. 189-99 (1983).

Várias esponjas metálicas também estão comercialmente disponíveis de, por exemplo, W.R. Grace & Co. (Chattanooga, TN); Gorwara Chemical Industries (Udaipur, India); Activated Metals & Chemicals, Inc. (Sevierville, TN); Degussa-Huls Corp. (Ridgefield Park, NJ); Engelhard Corp. Iselin, NJ); e Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI).

Exemplos de esponjas de níquel comercialmente disponíveis adequadas, por exemplo, incluem Raney® 2800 (caracterizadas pelo fabricante como dotadas de pelo menos 80% em peso de Ni, não mais que 9,5% em peso de Al, não mais que 0,8% em peso de Fe, um tamanho médio de partícula na faixa de 20-60µm, uma gravidade específica de aproximadamente 7 e uma densidade volumétrica de 1797,4-2037 Kg/m³ (15-17 lbs/gal) com base no peso da pasta fluida de catalisador de 56% sólidos em água), Raney® 4200 (caracterizada pelo fabricante como dotada de pelo menos 93% em peso de Ni, não mais que 6,5% em peso de Al, não mais que 0,8% em peso de Fe, um tamanho médio de partícula na faixa de 20-50µm, uma gravidade específica de aproximadamente 7 e uma densidade em volume de 1797,4-2037 Kg/m³ (15-17 lbs/gal) baseado em um peso de pasta fluida de catalisador de 56% de sólidos em água), Raney® 4310 (caracterizada pelo fabricante como dotada de pelo menos 90% em peso de Ni, não mais que 8% em peso de Al, 0,5-2,5% em peso de Mo, não mais que 0,8% em peso de Fe, um tamanho médio de partícula na faixa de 20-50µm, uma gravidade específica de aproximadamente 7 e uma densidade volumétrica de 1797,4-

2037 Kg/m³ (15-17 lbs/gal) com base em um peso de pasta fluida de catalisador de 56% de sólidos em água), Raney® 3110 (caracterizada pelo fabricante por ter pelo menos 90% em peso de Ni, 0,5-1,5% em peso de Mo, não mais que 8,0% em peso de Al, não mais que 0,8% em peso de Fe, um tamanho médio de partícula na faixa de 25-65 µm, uma gravidade específica de aproximadamente 7 e uma densidade volumétrica de 1797,4-2037 Kg/m³ (15-17 lbs/gal) com base em um peso de pasta fluida de catalisador de 56% de sólidos em água), Raney® 3201 (caracterizada pelo fabricante como dotada de pelo menos 92% me peso de Ni, não mais que 6R em peso de Al, não mais que 0,8% em peso de Fe, 0,5-1,5% em peso de Mo, um tamanho médio de partícula na faixa de 20-55 µm, uma gravidade específica de aproximadamente 7 e uma densidade volumétrica de 1797,4-2037 Kg/m³ (15-17 lbs/gal), com base no peso da pasta fluida de catalisador de 56% de sólidos em água), Raney® 3300 (caracterizada na Patente U.S. n° 5.922.921 como dotada de 90-99,1% em peso de Ni, não mais que 8,0% em peso de Al, não mais que 0,8% em peso de Fe, 0,5-1,5% em peso e Mo, não mais que 0,8% em peso de Ni, um tamanho médio de partícula na faixa de 25-65 µm, uma gravidade específica de aproximadamente 7, e uma densidade volumétrica de 1797,4-2037 Kg/m³ (15-17 lbs/gal) com base em um peso de pasta fluida de catalisador de 56% de sólidos em água), Raney® 2724 (promovida por Cr), e Raney® 2724 (promovida por Cr), e comercializada por W.R. Grace & Co, sendo o catalisador descrito como "níquel de Raney" vendido por Gorwara Chemical Industries, A-4000 e A-5000, vendido por Activated Metals & Chemicals, Inc, níquel ABMC, vendido por Degussa-Huls Corp; e "níquel de Raney" Catalog n° 22.167-8, comercializada por Aldrich Chemical Co.

Exemplos de esponjas de cobalto comercialmente disponível adequadas incluem Raney® 2700 (caracterizada na Patente U.S. n° 5.922.921 como dotada de 93,0% em peso de Co, não mais que 6,0% em peso de Al, não mais que 0,7% em peso de Fe, não mais que 0,8% em peso de Ni, um tamanho médio de partícula na faixa de 20-50µm, um gravidade específica de aproximadamente 7 e uma densidade em volume de 1797,4-

2037 Kg/m³ (15-17 lbs/gal) com base em um peso de pasta fluida de catalisador de 56% de sólidos em água) vendido por W.R. Grace & Co., os catalisadores de esponja de cobalto fabricados notoriamente pelo processo de Raney e comercializados por Activated Metals & Chemicals Independente-
5 mente., e cobalto ABMC, vendido por Degussa-Huls Corp.

b. Deposição da fase ativa contendo cobre

A fase ativa contendo cobre pode ser depositada na superfície e um suporte metálico usando varias técnicas bem conhecidas na técnica para deposição do metal sobre superfícies metálicas. Essas técnicas incluem, por
10 exemplo, métodos de fase líquida, como deposição por deslocamento eletroquímico e galvanização sem eletrodo e métodos de fase de vapor como deposição física e deposição química. O debate a seguir irá se concentrar nas duas técnicas particularmente preferidas de deposição por deslocamento eletroquímico e galvanização sem eletrodo. Esta preferência origina-
15 se do fato de que as outras técnicas são em geral, mais complicadas e/ou mais onerosas.

É importante observar que o cobre é pelo menos parcialmente miscível com a maioria dos suportes metálicos de interesse e é completamente miscível com níquel. Assim, descobriu-se que, o processo de deposi-
20 ção do cobre pode resultar no catalisador dotado de cobre, ou mais particularmente uma fase ativa contendo cobre na superfície como parte de uma fase individual como uma camada ou revestimento externa(o), na superfície como parte de uma camada superficial, ou o cobre pode migrar da superfície do suporte para a massa do suporte. Sem querer estar preso a uma teoria
25 particular, acredita-se que a superfície do catalisador pode deslocar-se, sinterizar ou, reestruturar diferentemente durante as condições de reação do processo de deposição que resulta em tais variações de forma na fase ativa contendo cobre. Não obstante, descobriu-se que o processo de deposição de cobre resulta em um aumento global no teor de cobre do catalisador, com
30 o cobre depositado predominantemente presente na ou perto da superfície do catalisador que está mais rico em cobre do que antes da deposição.

i. Deposição por Deslocamento Eletroquímico do Cobre

O cobre pode ser depositado sobre a superfície da estrutura de suporte via deposição por deslocamento eletroquímico onde íons cobre em uma solução de sal de cobre em contato com o suporte são reduzidos a metal cobre, enquanto o metal não-cobre próximo da superfície do suporte é oxidado. O metal cobre, por sua vez, forma um revestimento na superfície do suporte, enquanto os íons não-cobre ficam na solução. Um debate geral relacionado com a deposição por deslocamento eletroquímico pode ser encontrado em, por exemplo, G.A. Krulik e N.V. Mandich, "Metallic Coatings (Survey)" Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4a. Ed. (J.I. Kroschwitz and M.Howe-Grant, eds. Wiley New York, NY, 1995) vol. 16, pág. 258-91.

Sem querer providenciar uma exaustiva lista, sais de cobre adequados para deposição por deslocamento incluem, por exemplo, sais de nitrato, sulfato, cloreto e acetato. Sais contendo cobre no estado divalente (ou seja, Cu(II) são tipicamente os mais preferidos. Embora os sais contendo cobre monovalente e trivalente possam ser usados, eles são tipicamente menos preferidos porque tendem a ser instáveis, comercialmente menos disponíveis, e/ou insolúveis na mistura alcalina.

Antes e durante a deposição por deslocamento o suporte metálico, de preferência é protegido do ar por, por exemplo, mantendo-o imerso na água, mantendo-o sob uma atmosfera não-oxidante (gás nobre ou N₂, de preferência N₂), e/ou aspergindo uma pasta fluida contendo o suporte com um gás não-oxidante. Em uma modalidade particularmente preferida, a superfície do suporte metálico é reduzida antes da deposição por deslocamento. A superfície pode ser reduzida, por exemplo, por contato do suporte com uma solução de borohidreto de sódio (NaBH₄), formaldeído ou outro agente redutor, ou por contato do suporte com H₂ ou um outro gás redutor a uma temperatura elevada. Exemplo 5 demonstra uma tal técnica.

A fim de iniciar a deposição por deslocamento, o sal de cobre pode ser adicionado como um pó seco a uma solução contendo o suporte metálico, mas mais preferivelmente ele é adicionado como uma pasta fluida. Enquanto se adiciona o sal de cobre, a solução contendo o suporte metálico

de preferência, é agitada suavemente a uma velocidade suficiente para manter as partículas do suporte suspensas.

Embora o sal de cobre possa ser adicionado de uma só vez, o sal é de preferência adicionado lentamente de modo que a concentração do sal não exceda a concentração a qual o sal começa a precipitar. Tipicamente, o sal é adicionado durante um período de pelo menos cerca de 30 minutos, porém não mais que cerca de 2 horas (tal adição lenta do sal é frequentemente desnecessária na presença de um agente de quelação forte, como ácido etilenodiaminatetraacético, que mantém o sal de cobre solubilizado). Após o sal ter sido adicionado, a mistura resultante de preferência é agitada por pelo menos cerca de 15 minutos. Após o que, a agitação pode ser interrompida para que o catalisador possa depositar, permitindo que o sobrenadante seja removido por decantação ou outros meios. O catalisador pode então ser ressuspenso no solvente desejado para introdução para a zona de reação de desidrogenação.

Durante a deposição por deslocamento, o pH da solução contendo o suporte metálico de preferência, é ajustado para que o metal deslocado tenda a permanecer solúvel, e, não redepositar-se sobre o suporte. Íons metálicos são geralmente mais solúveis sob condições ácidas do que condições básicas (com exceção de íons de metal alcalino, que são geralmente solúveis sob condições ácidas e básicas). Assim, o pH é de preferência baixo o bastante para garantir que o metal deslocado permaneça em solução e não se redeposite sobre o catalisador, como por exemplo, um óxido ou hidróxido.

Se, durante a deposição por deslocamento o cobre for depositado a uma velocidade que tenda a revestir o suporte de forma irregular, um revestimento mais uniforme pode frequentemente ser obtido incluindo-se um agente de quelação protetor na solução de sal de cobre para controle (ou seja, reduzir) a velocidade de deposição do cobre, de modo que seja obtido um revestimento mais uniforme. Um agente de quelação também pode ser benéfico para inibir o metal deslocado da redeposição sobre o suporte metálico. Agentes de quelação adequados incluem, por exemplo, ácidos hidróxi

carboxílicos (por exemplo, ácido láctico, ácido málico, ácido cítrico, ácido tartárico) e seus sais (por exemplo, tartarato de sódio e potássio, também descrito na técnica como "solução de Rochelle"), com ácido tartárico e seus sais sendo preferido. Quelantes que contém aminas (por exemplo, sais do

5 ácido iminodiacético, ácido nitrilotriacético e, particularmente ácido etilenodiaminatetraacético, (também conhecido como "EDTA")) são particularmente preferidos, por exemplo, para deposição do cobre sobre suportes metálicos compreendendo níquel. Normalmente, pelo menos um equivalente molar (com base nos moles de íons cobre) de agente quelante é de preferência

10 incluído. Ainda mais preferivelmente de cerca de 1,2 a cerca de 3,0 (ainda mais preferivelmente de cerca de 1,2 a cerca de 1,8) equivalentes molares de agente quelante são incluídos na misturados. Embora concentrações maiores que 3,0 equivalentes molares possam ser usadas, tais concentrações adicionais normalmente não propiciam quaisquer benefícios maiores.

15 Concentrações maiores do que 3,0 equivalentes molares também tendem a fazer com que o agente quelante se precipite e possa criar maiores estorvos a jusante durante a purificação do produto.

Exemplos 1, 3, 5 e 7 ilustram a deposição por deslocamento eletroquímico do cobre sobre um suporte de esponja metálica. Os mesmos

20 exemplos ilustram também o uso de um agente quelante durante uma tal deposição.

Em um método particularmente preferido, para a deposição do cobre sobre um suporte metálico, a deposição por deslocamento eletroquímico é realizada sob condições básicas seguido por deposição por deslocamento eletroquímico sob condições ácidas. De preferência, o suporte metálico é isento de oxidação superficial por ocasião da galvanização. Contudo,

25 em exemplos onde o suporte metálico tem uma superfície oxidada (ou seja, quando o suporte foi exposto ao ar (mesmo enquanto sob ação da água) por 6 meses ou mais) é particularmente preferido pré-tratar o suporte com um

30 agente de redução. Por exemplo, o suporte pode ser agitado em uma solução de borohidreto de sódio, que, preferivelmente compreende uma solução com um pH de pelo menos cerca de 10 e pelo menos cerca de 1 grama de

borohidreto de sódio por 25 gramas de suporte metálico. Geralmente, o contato do suporte com um agente redutor por cerca de 5 minutos a cerca de 2 horas a temperatura ambiente é suficiente.

Para começar a deposição por deslocamento eletroquímico, o suporte catalisador é colocado em pasta fluida em uma pasta fluida ou alcoólica, de preferência em água, e o pH é ajustado para 7. Um sal de cobre como supradescrito é adicionado à pasta fluida do suporte metálico, de preferência como uma solução compreendendo o sal de cobre e um quelante, particularmente um quelante de amina como EDTA. De preferência, a solução de sal de cobre contém de cerca de 10% a cerca de 30% de cobre em peso com relação ao suporte metálico. Uma solução de um hidróxido de metal alcalino (como NaOH) ou uma outra base adequada é a seguir lentamente adicionada para a pasta fluida, de preferência com agitação contínua e espargimento de nitrogênio. A solução de hidróxido de metal alcalino, de preferência contém pelo menos um equivalente de hidróxido de metal alcalino com relação ao sal de cobre, e mais preferivelmente três equivalentes de hidróxido de metal alcalino com relação ao sal de cobre. Embora esta etapa compreenda uma reação de deposição por deslocamento, uma maior parte do metal oxidado do suporte permanece estreitamente associado com o suporte e é removido na etapa ácida subsequente. Além disso, a primeira reação de deposição por deslocamento básica resulta na deposição de óxido cuproso, bem como cobre metálico na superfície do suporte.

Após a deposição por deslocamento básico, o sobrenadante é removido por decantação ou outros meios e o cobre é depositado mais ainda sobre a superfície do suporte catalisador sob condições ácidas. Após decantação, o suporte metálico é novamente colocado em pasta fluida em uma solução alcoólica ou aquosa. Uma solução de tampão ácido, de preferência um tampão de ácido glucônico/gluconato é adicionada para a pasta fluida de suporte metálico a fim de reduzir o pH para < 4 . A temperatura do tampão fica de preferência em torno de 40°C e cerca de 90°C . O tampão ácido pode compreender qualquer quelante adequado que é capaz de controlar metais residuais em solução enquanto baixa subsequente o pH. Por exemplo,

ácido glucônico é preferido para deposição do cobre sobre a superfície de suportes metálico, compreendendo níquel porque o ácido glucônico é um bom quelante para íons alumínio residuais presentes em solução. Um sal de cobre como descrito acima é a seguir adicionado para a pasta fluida aquosa do suporte metálico, de preferência como uma solução de sal de cobre, durante um período de cerca de 5 a cerca de 40 minutos, com agitação contínua e espargimento de nitrogênio. Após isso, a agitação pode ser descontinuada de modo que o catalisador possa assentar-se permitindo que o sobrenadante seja removido por decantação ou outros meios. O catalisador pode a seguir ser ressuspenso no solvente desejado para introdução à zona de reação de desidrogenação.

ii. Galvanização sem Eletrólito do cobre

A galvanização sem eletrólito pode ser usada, alternativamente, para depositar o cobre sobre a superfície do suporte. Semelhante à deposição por deslocamento, a galvanização sem eletrólito compreende reduzir íons cobre em metal cobre em uma solução em contato com o suporte. Contudo, difere da deposição por deslocamento, substancialmente todos os íons cobre são reduzidos por um agente redutor externo ao invés do próprio suporte. Como o agente redutor reduz os íons cobre na solução em metal cobre, o metal cobre forma um revestimento sobre a superfície do suporte. Prefere-se geralmente que a deposição por deslocamento eletroquímico seja suprimida durante a galvanização sem eletrólito. Isto é de preferência realizado com a presença de quelantes, como os quelantes de amina, descritos acima (particularmente sais de EDTA). O quelante é de preferência adicionado para a solução iônica de cobre antes do contato com o suporte metálico para evitar a ocorrência de deposição por deslocamento eletroquímico na ausência do agente redutor.

Fontes de íon cobre adequadas para uso na galvanização sem eletrólito incluem sais de cobre, incluindo, por exemplo, os sais de nitrato, sulfato, cloreto, acetato, oxalato e formato de cobre. Sais contendo cobre no estado divalente (ou seja, Cu(II)) são tipicamente os mais preferidos. Embora os sais contendo cobre monovalente e trivialmente possam ser usados, eles

são tipicamente menos preferidos porque tendem a ser instáveis, comercialmente menos disponíveis, e/ou insolúveis na mistura alcalina. Outras fontes podem incluir complexos como decanoatos de cobre, naftanatos de cobre e acetilacetonato de cobre.

5 A solução iônica de cobre pode ser aquosa ou não-aquosa. Solventes não-aquosos geralmente incluem álcoois, hidrocarbonetos aromáticos líquidos como benzeno e tolueno, álcoois minerais e THF.

Uma ampla gama de agentes redutores adequados podem ser utilizados. Estes incluem, por exemplo, hipofosfito de sódio (NaH_2PO_2), formaldeído (CH_2O) e outros aldeídos, ácido fórmico (HCOOH), sais de ácido fórmico, sais de borohidreto (por exemplo, borohidreto de sódio (NaBH_4), sais de borohidreto substituídos (por exemplo, triacetoxiborohidreto de sódio, ($\text{Na}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{BH}$), alcóxidos de sódio, e hidrazina (H_2NNH_2). Borohidreto de sódio é um agente redutor particularmente preferido nos métodos de galvanização sem eletrólito porque ele é prontamente disponível, pode ser solubilizado sem aquecimento e tem atividade suficiente a temperatura ambiente para permitir o término da galvanização dentro de cerca de 1 hora. Para galvanização em soluções iônicas de cobre não-aquosas, o agente redutor preferido é hidrogênio gasoso, devido a sua boa solubilidade em solventes orgânicos.

Em um método de galvanização sem eletrólito aquoso, o agente redutor é tipicamente adicionado lentamente (de preferência durante um período de cerca de 5 minutos a 3 horas, e mais preferivelmente de cerca de 15 minutos a cerca de 1 hora para uma pasta fluida do suporte metálico em água ou em álcool sob uma atmosfera inerte (por exemplo, N_2). Caso o agente redutor for, ao contrário, do primeiro para o sal de cobre, ele é de preferência adicionado para uma solução que contém o sal de cobre e também um quelante (a presença do quelante inibe a redução dos íons cobre antes da solução de sal de cobre ser combinada com o suporte metálico).

30 O suporte metálico, preferivelmente é essencialmente isento de oxidação superficial por ocasião da galvanização. Conseqüentemente, em exemplos onde o suporte metálico tem uma superfície oxidada (como quan-

do o suporte foi exposto ao ar (mesmo enquanto sob água) por 6 meses ou mais) é particularmente preferido pré-tratar o suporte com um agente redutor. Por exemplo, o suporte pode ser agitado em uma solução de borohidreto de sódio, que, de preferência compreende uma solução com um pH de pelo menos cerca de 10 e pelo menos cerca de 1 grama de borohidreto de sódio por 25 gramas de suporte metálico. O contato do suporte com um agente redutor por cerca de 5 minutos a cerca de 2 horas a temperatura ambiente é geralmente suficiente para remover oxidação superficial.

Os Exemplos 9, 11, 13 e 23 ilustram o uso de galvanização sem eletrólito para depositar cobre sobre a superfície de um suporte metálico.

2. Outros catalisadores contendo cobre

Em mais uma modalidade desta invenção, o catalisador não compreende cobre revestido em um suporte metálico (ou seja, (não há cobre separado depositado sobre a superfície ou revestindo a superfície do catalisador). Ao invés disso, o cobre é misturado (preferivelmente na forma de uma liga) com outros metais que propiciam propriedades desejáveis para providenciar uma fase ativa de catalisador. Nesta modalidade, de cerca de 10% a cerca de 85% (mais preferivelmente de cerca de 50% a cerca de 85%, mesmo mais preferivelmente de cerca de 60% a cerca de 80%, e ainda mais preferivelmente de cerca de 60% a cerca de 75%) em peso do catalisador trata-se de cobre. De preferência o catalisador está na forma de uma esponja metálica. Em uma modalidade particularmente preferida, o catalisador compreende mais que cerca de 1% em peso de níquel, estanho ou uma combinação destes. Em uma outra modalidade particularmente preferida, o catalisador compreende menos que cerca de 1% em peso de óxido metálico.

Deve ser reconhecido que esta modalidade é menos preferida, caso haja efeitos prejudiciais significativos do metal não-cobre do catalisador estando em contato com os outros componentes na zona e reação. Por exemplo, um catalisador com um revestimento de cobre é mais preferido, caso o catalisador contenha um metal que catalisa uma reação lateral indesejável, que reduz a conversão do álcool primário e/ou seletividade para o desejado sal de ácido carboxílico. Isto ocorre, por exemplo, onde um catali-

sador contendo níquel é usado para desidrogenar a dietanolamina formando um sal de ácido iminodiacético. Sem um revestimento de cobre, o níquel exposto tende a catalisar a formação de um subproduto de sal de glicina, reduzindo assim, a seletividade para o sal de ácido iminodiacético desejado.

- 5 Com o uso de um revestimento de cobre, contudo, a atividade do níquel pode ser freqüentemente minimizada.

Um revestimento de cobre também é preferido, caso, por exemplo, um metal não-cobre no catalisador seja vulnerável para o ataque sob as condições de reação até um ponto que pode reduzir significativamente a vida do catalisador. Metais que são freqüentemente vulneráveis a tal ataque sob condições de reação alcalinas ou quelação incluem zinco, estanho, cobalto e ferro.

3. Metal opcional modificador

O catalisador pode, opcionalmente conter um ou mais metais suplementares (ou seja, metais modificadores) selecionados do grupo que consiste em cromo, titânio, nióbio, tântalo, zircônio, vanádio, molibdênio, manganês, tungstênio, cobalto, níquel, bismuto, estanho, antimônio, chumbo e germânio. A presença de tais metais tende a prolongar a vida do catalisador, ou seja, aumentar o número de operações de reação em que o catalisador pode ser usado antes de sua atividade diminuir até níveis inaceitáveis. Dos elementos acima, vanádio, cromo, molibdênio e combinações destes, (especialmente cromo e molibdênio) são particularmente preferidos.

A quantidade do(s) metal(is) modificador(es) pode variar dentro de amplos limites. De preferência, a concentração total dos metais modificadores é de pelo menos cerca de 10 ppm de cobre no catalisador, em peso. Mais preferivelmente a concentração total dos metais modificadores no catalisador é de cerca de 0,002% a cerca de 5% em peso, mais preferivelmente de cerca de 0,002% a cerca de 2,5% em peso, ainda mais preferivelmente de cerca de 0,005% a cerca de 2% em peso, e ainda mais preferivelmente de cerca de 0,5% a cerca de 1,5% em peso.

Tipicamente, a concentração total dos metais modificadores não excede cerca de 5% em peso. Embora maiores concentrações dos metais

modificadores possam ser usadas, nenhum benefício adicional é obtido, normalmente, excedendo-se tal concentração e a atividade do catalisador fica geralmente, reduzida.

O(s) metal(is) modificador(es) pode(m) estar contido(s) no suporte metálico e/ou na fase ativa do catalisador na superfície do suporte. Onde for desejável a inclusão do(s) metal(is) modificador(es) no suporte de liga metálica, o(s) metal(is) modificador(es) são, de preferência, incorporados na liga por ocasião da formação da liga. Onde for desejável a inclusão do(s) metal(is) modificador(es) na fase ativa de catalisador na superfície do suporte, o metal modificador, pode, em alguns casos, ser depositado simultaneamente com o cobre. Em que, contudo, o cobre pode ser depositado via deposição por deslocamento ou galvanização sem eletrólito (acima descrito), o(s) metal(is) modificador(es) são, de preferência adicionados ao catalisador após o cobre ter sido depositado porque os metais modificadores tendem a dissolver sob condições de deposição por deslocamento e a inibir a galvanização sem eletrólito. Um metal modificador pode tipicamente ser adicionado à superfície do catalisador por simples contato do catalisador com uma pasta fluida contendo um sal (por exemplo, um sulfato, nitrato, cloreto, etc.) do metal modificador.

20 C. Condições de Reação Preferidas

Esta reação de desidrogenação é realizada em um meio alcalino (ou seja, um meio básico). De modo mais específico, esta reação é tipicamente realizada na presença de uma base forte com um valor pK_a de pelo menos cerca de 11, mais preferivelmente pelo menos 12, e até mais preferivelmente pelo menos 13. Bases adequadas incluem, por exemplo, hidróxidos de metal alcalino (LiOH, NaOH, KOH, RbOH ou CsOH), hidróxidos de metal alcalino-terroso, como $(Mg(OH)_2$ ou $Ca(OH)_2$, NaH, e hidróxido de tetrametilamônio. Dessas bases, hidróxidos de metal alcalino (particularmente NaOH e KOH e até mesmo mais particularmente NaOH) são freqüentemente preferidas devido a sua solubilidade em água sob as condições de reação, bem como sua pronta disponibilidade comercial e facilidade de manipulação.

A quantidade preferida da base introduzida na zona de reação

depende, por exemplo, dos moles dos grupos álcool primário introduzidos na zona de reação. De preferência pelo menos cerca de um equivalente molar da base é introduzido por mol de grupos hidróxi álcool primários. Assim, por exemplo, caso a base seja NaOH e o álcool primário seja monoetanolamina, de preferência pelo menos cerca de 1 mol de NaOH é introduzido por mol de monoetanolamina. Caso, por outro lado, o álcool primário for dietanolamina, de preferência pelo menos 2 moles de NaOH são introduzidos por mol de dietanolamina. Em uma modalidade particularmente preferida, de cerca de 1,05 a cerca de 2,0 equivalentes molares da base por grupos hidroxila do álcool são introduzidos. O hidróxido, pode, por exemplo, estar na forma de flocos, pó, péletes ou uma pasta fluida.

A reação é normalmente realizada em um solvente em que a base é solúvel. De preferência, uma quantidade suficiente de solvente está presente na zona de reação para dissolver essencialmente e preferivelmente toda a base. O solvente também está presente de preferência em uma quantidade suficiente para manter o substrato álcool primário e produto sal de ácido carboxílico em uma forma solubilizada. A água é normalmente o solvente preferido devido a seu baixo custo e facilidade de manipulação.

O carregamento do catalisador preferido (ou seja, a quantidade preferida do catalisador introduzida na zona de reação) depende, por exemplo, da quantidade do substrato álcool primário introduzido para a zona de reação. Tipicamente, o carregamento do catalisador é de pelo menos cerca de 1% em peso do substrato álcool primário (ou seja, $[\text{massa do catalisador} \div \text{massa do substrato álcool primário}] \times 100\%$). Mais preferivelmente o carregamento de catalisador é de cerca de 1% a cerca de 70% (ainda mais preferivelmente de cerca de 10% a cerca de 40%) em peso do substrato álcool primário.

O carregamento do catalisador preferido também depende de, por exemplo, quantidade da massa de reação total. Tipicamente, a carga de catalisador é de pelo menos cerca de 0,1% em peso da massa de reação total (ou seja, $[\text{massa de catalisador} \div \text{massa de reação total}] \times 100\%$). Mais preferivelmente, a carga de catalisador é de cerca de 0,1% a cerca de 10%

(até mesmo mais preferível de cerca de 3,5% a cerca de 10%, e ainda mais preferivelmente de cerca de 3,5% a cerca de 5%) em peso da massa de reação total. Concentrações maiores que cerca de 10% em peso são difíceis de filtrar. Por outro lado, concentrações menores que cerca de 0,1% em peso tendem a produzir velocidades de reação inadmissivelmente baixas.

Descobriu-se que, os catalisadores desta invenção tipicamente, são capazes de conseguir uma maior atividade do que o mesmo volume de catalisadores de cobre-em-carbono tradicionais (ou seja, os catalisadores desta invenção têm tipicamente uma maior atividade por volume unitário em relação aos catalisadores de cobre-em-carvão tradicionais). Esta maior atividade por volume unitário é vantajosa porque ela freqüentemente torna tais catalisadores mais fáceis de filtrar, aumentando assim, a produção. Sem querer estar ligado a qualquer teoria particular, os depositantes acreditam, que a maior atividade por volume unitário pode ser devido, pelo menos em parte a catalisadores da presente invenção com uma maior área superficial de cobre em relação aos catalisadores de cobre-em-carbono tradicionais.

A reação é tipicamente conduzida a uma temperatura de pelo menos cerca de 70°C, de preferência de cerca de 120°C a cerca de 220°C, mais preferivelmente de cerca de 140° a cerca de 200°C, mesmo mais preferivelmente de cerca de 145° a cerca de 155°C, e ainda mesmo mais preferivelmente a cerca de 150°C (particularmente quando o álcool primário é dietanolamina e o produto desejado é o sal do ácido iminodiacético). Embora temperaturas de reação fora dessas faixas possam ser usadas, os resultados são tipicamente menos que ideais. Por exemplo, a temperaturas inferiores a cerca de 120°C, a velocidade de reação tende a ser baixa. E a temperaturas maiores que cerca de 220°C, o catalisador normalmente começa a perder seletividade. A fim de ilustrar como a temperatura de reação excede cerca de 150°C (e, particularmente como a temperatura excede cerca de 220°C) a reação de desidrogenação da dietanolamina tenderá formar mais subproduto de sal de glicina e, portanto ser menos seletiva no sentido de formar o desejado produto de sal de ácido iminodiacético.

A reação é de preferência realizada sob pressão. Mais especifi-

camente, a reação é normalmente realizada sob uma pressão suficiente para evitar a ebulição da mistura a temperatura de reação. A temperatura de reação de cerca de 120° a cerca de 220°C, a pressão de preferência é pelo menos cerca de 5 kg/cm², mais preferivelmente de cerca de 5 a cerca de 30 kg/cm², ainda mais preferivelmente de cerca de 5 a cerca de 20 kg/cm² e mais preferivelmente de cerca de 5 a cerca de 11 kg/cm² (ou seja, de cerca de 75 a cerca de 155 psig). Embora pressões mais altas possam ser usadas, elas são normalmente menos desejáveis porque as pressões acima de cerca de 30 kg/cm² tendem a reduzir a velocidade de reação.

10 A reação de desidrogenação, de preferência é realizada sob uma atmosfera não-oxidante (de preferência uma atmosfera contendo um gás nobre e/ou N₂, e ainda mais preferivelmente N₂, quando a reação é realizada em um nível comercial) para evitar oxidação da superfície do catalisador (a atmosfera ainda conterá H₂ que se desprende durante a desidrogenação). Esta preferência se origina do fato de que a oxidação do cobre próxima da superfície do catalisador tende a reduzir a atividade e seletividade do catalisador.

A reação de desidrogenação pode ser realizada em uma ampla série de batelada, semibatelada e sistemas de reator contínuo. A configuração do reator não é crítica. Configurações de reator convencionais adequados incluem, por exemplo, reatores de tanque agitados, reatores de leito fixo, reatores de leito de gotejamento, reatores de leito fluidizado, reatores de fluxo de bolha, reatores de fluxo com obturador, e reatores de fluxo paralelo. Frequentemente, as configurações de reator mais preferidas são reatores de tanque agitado. Contudo, para quando o hidrogênio produzido na reação de desidrogenação é introduzido para uma célula de combustível a configuração de reator preferida compreende um reator e leito fixo seguido por adsorção gás-líquido.

Quando a desidrogenação é realizada em um sistema de reator contínuo, o tempo de residência na zona de reação pode variar amplamente, dependendo do catalisador específico e condições empregadas. Similarmente, quando a desidrogenação é realizada em um reator de batelada, o

tempo de reação, tipicamente também irá variar amplamente, dependendo de tais fatores. Normalmente a desidrogenação comporta-se como uma reação de primeira ordem, particularmente no sentido do final da reação. Assim, o tempo de residência referido em uma zona de reação contínua (ou o tempo de reação preferido em uma zona de reação em batelada) também dependerá do grau de conversão desejado.

D. Uso do produto sal de ácido carboxílico na produção de N-(fosfonometil)glicina ou um sal deste

Vários sais de amina de ácido carboxílico produzidos por esta invenção podem ser usados como matéria-prima para preparar N-(fosfonometil)glicina e sais agronomicamente aceitáveis destes, de acordo com muitos métodos bem conhecidos na técnica. Como aqui empregado, um "sal agronomicamente aceitável" é definido como um sal que contém um cátion(s) que permite a atividade herbicida agronomicamente e economicamente útil de um ânion N-(fosfonometil)glicina. Um tal cátion, pode ser, por exemplo, um cátion de metal alcalino (por exemplo, um íon de K ou Na), um íon de amônio, um íon de isopropil amônio, um íon tetraalquilamônio, um íon trialquilsulfônio, uma amina protonada primária, uma amina protonada secundária ou uma amina terciária protonada.

Sais de amina de ácido carboxílico particularmente preferidos que podem ser produzidos por esta invenção e usados na produção de compostos N-(fosfonometil)glicina são sais de ácido iminodiacético (particularmente sais de metal alcalino do ácido iminodiacético). Esses sais de ácido carboxílico podem ser fosfonometilados em uma zona de reação contendo HCl, ácido fosforoso (H_3PO_3) e formaldeído (CH_2O) para formar ácido N-(fosfonometil)iminodiacético. Ver por exemplo, Gentilcore, Patente U.S. n° 4.775.498 (também descreve que HCl e H_3PO_3 podem ser opcionalmente, formados adicionando-se PCl_3 a água). O ácido N-(fosfonometil)iminodiacético pode, por sua vez, ser contatado com oxigênio na presença de um catalisador para clivar oxidativamente um grupo carboximetila para formar N-(fosfonometil)glicina. Muitos catalisadores são conhecidos na técnica por serem condutores desta oxidação, e incluem, por exemplo, catalisadores de

carbono (ver, por exemplo, Hershman, Patente U.S. n° 3.969.398 e Chou, Patente U.S. n° 4.624.937 e 4.696.772) um catalisador de carbono juntamente com um co-catalisador de metal nobre suportado em aluminossilicato (ver por exemplo, Felthouse, Patente U.S. n° 4.582.650) e os catalisadores
5 compreendem um metal nobre suportado em carbono (ver, por exemplo, Franz, Patente U.S. n° 3.950.402, Ramon et al., Patente U.S. n° 5.179.228 e Ebner et al., PCT/US99/03402).

Alternativamente, por exemplo, um sal de glicina (particularmente um sal de metal alcalino de glicina) pode ser convertido em N-
10 (fosfonometil)glicina por uma ampla série de métodos bem conhecidos na técnica. Muitos métodos como estes são resumidos em Franz, et al., Glyphosate: A Unique Global Herbicide (ACS Monograph 189, 1997) nas págs. 234-39.

Como um exemplo adicional, um sal de glicina N-substituído (por
15 exemplo, um sal de N-(metil)glicina, também conhecido como "sarcosina") pode ser fosfonometilado, por exemplo, reagindo-o com PCl_3 em água, e a seguir filtrando o sal resultante e adicionando CH_2O . O produto resultante é um N-(fosfonometil)glicina N-substituído (por exemplo, N-metil-N-(fosfonometil)glicina). Uma solução contendo a N-(fosfonometil)glicina N-substituída
20 pode a seguir ser contactada com oxigênio na presença de um catalisador de metal nobre (de preferência platina) para formar N-(fosfonometil)glicina. Ver Morgenstern et al., Patente U.S. n° 6.005.140. Outras tentativas para produção de N-(fosfonometil)glicina de compostos glicina N-substituídos incluem, por exemplo, a fosfonometilação de N-benzilglicina para formar N-benzil N-
25 (fosfonometil)glicina e a seguir (a) reagir a N-benzil N-(fosfonometil)glicina com ácido bromídrico ou iodídrico para clivar o grupo benzila (ver por exemplo, Parry et al., Patente U.S. N° 3.956.370) ou (b) converter o N-benzil N-(fosfonometil)glicina em N-(fosfonometil)glicina via hidrogenólise (ver por exemplo, Pedido de Patente europeu N° 55.695. e Maier L. Phosphorus,
30 Sulfur e Silicon 61, 65-7 (1991)); e a fosfonometilação-terc-butilglicina para formar N-t-butil N-(fosfonometil)glicina, e a seguir converte a N-t-butil N-(fosfonometil)glicina em N-(fosfonometil)glicina via hidrólise ácida (ver

Gaertner, Patente U.S. n° 3.927.080).

Exemplos

Os exemplos a seguir ilustram ainda simplesmente e explicam a invenção da Requerente. A invenção da Requerente não deve ser considerada como limitada a quaisquer detalhes desses exemplos.

Exemplo 1: Deposição por deslocamento de um revestimento de cobre em um suporte de esponja de níquel na presença de Sal de Rochelle

Fez-se uma mistura por (1) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ grau reagente (9,82 g equivalente a 2,5 g Cu) (Mallinckrodt st. Louis, MO), (2) tartarato de potássio e sódio hidratado (15 g, sal de Rochelle) (Aldrich Chemical Co. Milwaukee, WI) e (3) água deionizada (300 ml). Esta mistura foi adicionada gota-a-gota a temperatura ambiente a uma pasta fluida mecanicamente agitada contendo esponja de níquel promovida por molibdênio Raney® 3201 (7,57 g) de W.R. Grace & Co, Chattanooga, TN em 50 ml de água. Após cerca de 45 minutos, interrompeu-se a agitação. O sobrenadante foi a seguir decantados após sedimentação do catalisador, e uma pasta fluida contendo 50% em peso de NaOH (aproximadamente 50 ml) foi a seguir adicionada à pasta fluida restante (isto é denominado, algumas vezes, na técnica como uma "troca de Sullivan").

Durante a deposição do cobre, a cor da solução contendo o níquel de Raney® alterou-se do azul (a cor azul origina-se presença de íons Cu^{2+}) para o verde (a cor verde origina-se da presença de íons níquel), evidenciando assim, o deslocamento do níquel com cobre. A tabela 1 mostra dados espectroscópicos UV/Vis em vários pontos durante os 45 minutos da deposição do cobre. Como se pode ver, o término da deposição pode ser convenientemente determinado por monitoração do comprimento de onda da absorbância máxima (λ_{max}) e/ou absorbância do comprimento de onda máximo, sendo que ambos estabilizam-se à medida que se aproxima o término.

30

Tabela 1

Curso dos Dados UV/Vis da Absorção do Cobre pela Esponja de Níquel fomentada por molibdênio

Tempo (min.)	λ_{\max} (min.)	Absorção (λ_{\max})
0,5	796	2,20
3	796	1,18
9	784	1,00
20	750	0,73
33	740	0,46
45	736	0,41

Exemplo 2

Uso do catalisador do Exemplo 1 para desidrogenar dietanolamina para formar ácido dissódico iminodiacético

A desidrogenação de dietanolamina foi realizada em um reator de autoclave de 300 ml construído de Hastelloy C (liga à base de níquel de alta resistência) e equipado com um regulador de contrapressão, medidores do fluxo de massa do H₂ e um recipiente de carga que permite os reagentes e água de lavagem serem adicionados ao reator sob gás inerte.

O reator foi primeiro inundado com argônio (quando da realização desta reação em uma escala comercial, N₂ seria preferido). Após o que, todo o catalisador preparado no Exemplo 1 foi suspenso em uma pasta fluida contendo 50% em peso de NaOH (61,5g). Esta pasta fluida foi borrifada com N₂ e introduzida no reator, juntamente com água deionizada borrifada com nitrogênio (40 ml) e uma pasta fluida borrifada com N₂ contendo 78,95% de dietanolamina (47,5g). O reator foi a seguir vedado e inundado com N₂. Durante a reação, a mistura foi continuamente agitada, a pressão mantida a 930,8 KPa manométrico (135 psig), usando o regulador de contrapressão, e a temperatura foi mantida a 150°C. Quando a geração de H₂ da reação diminuiu para 5 sccm, o reator foi resfriado e adicionou-se água deionizada borrifada com N₂ (80 ml) ao reator. O líquido no reator foi drenado a seguir e coletado como produto. Após o que, o catalisador foi enxaguado duas vezes mais com água deionizada borrifada com N₂ (partes de 80 ml). Esta água de lavagem também foi coletada como produto. A seguir uma segunda desidrogenação foi realizada introduzindo-se as mesmas quantidades de dietanolamina borrifada com N₂, NaOH e água para o reator, realizando-se a reação

e recuperando-se o produto do mesmo modo do primeiro ciclo.

Os produtos de ambos os ciclos foram analisados usando cromatografia líquida de alta pressão ("HPLC"). Os resultados mostram-se na Tabela 2.

5

Tabela 2

Atuação do Catalisador preparado no Exemplo 1 na Desidrogenação de Dietanolamina

Nº do ciclo	Tempo do ciclo (hora)	Produção de Ácido dissódico iminodiacético	produção de glicina de sódio
1	4,4	77,1%	4,3%
2	4,4	88,3%	4,2%

Exemplo 3

Deposição por deslocamento de um revestimento de cobre sobre um suporte de esponja de níquel na presença de EDTA

Formou-se uma mistura misturando-se (1) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ grau reagente (5,89 g, equivalente a 1,5 g de Cu) (Mallinckrodt), (2) uma pasta fluida contendo 50 % em peso de NaOH (15,1 g) (3) EDTA (13,80 g) da Aldrich Chemical Co.) e (4) água deionizada (50 ml.) Esta mistura foi adicionada gota a gota a temperatura ambiente durante 65 minutos a uma pasta fluida mecanicamente agitada que tinha sido preparada de antemão misturando-se (1) esponja de níquel fomentada com molibdênio Raney® 3201 (7,54 g) da W.R. Grace & Co), em 50 ml de água (2) EDTA (20,69 g), (3) uma pasta fluida contendo 50% em peso de NaOH (22,66 g) e (4) água deionizada (500 ml). Após cerca de 10 minutos de agitação adicional o sobrenadante foi decantado e uma pasta fluida de 50% em peso de NaOH (50 ml) foi adicionada para a pasta fluida restante.

Exemplo 4

Uso do catalisador do Exemplo 3 para desidrogenar dietanolamina para formar ácido dissódico iminodiacético

A desidrogenação de dietanolamina foi realizada usando as mesmas condições de reação do Exemplo 2, exceto que foi usado o catalisador do Exemplo 3. Os resultados estão na Tabela 3.

Tabela 3

Atuação do Catalisador Preparado no Exemplo 3 na desidrogenação de dietanolamina

Nº do ciclo	Tempo de ciclo (hora)	Produção de ácido dissódio iminodiacético	Produção de Glicina de Sódio
1	3,5	83,5%	2,8%
2	4,0	83,9%	3,2%

Exemplo 5 - Deposição por deslocamento de um revestimento

5 de cobre sobre um suporte de esponja de níquel não-estimulado pré-reduzido

Uma pasta fluida contendo 12% de NaBH₄ em NaOH 14M (aproximadamente 21 g) da Aldrich Chemical Co.) foi adicionado água deionizada (200 ml) e a seguir espargida com N₂. A solução resultante foi a seguir adicionada a Raney® 2800 espoja de níquel não estimulada (9,20 g) da W.R. Grace & Co) em 50 ml de água e a mistura resultante foi agitada por 35 minutos. O sobrenadante foi a seguir decantado e adicionou-se água deionizada (200 ml) para a pasta fluida restante. Esta mistura foi a seguir misturada com uma segunda mistura que foi preparada misturando-se sal de Rochelle (3,5 g) da Aldrich Chemical Co.), água deionizada (500 ml) e ácido L-tartárico (2,1 g), (Aldrich). O ácido L-tartárico foi usado para tamponar a solução até um pH de 3. A agitação foi encurtada e uma mistura borrifada com nitrogênio contendo CuSO₄.5H₂O de grau reagente (7,23 g, equivalente a 1,84 g Cu) (da Mallinckrodt) em 100 ml de água foi a seguir adicionado gota a gota durante 50 minutos. A mistura resultante foi agitada por mais 15 minutos. O sobrenadante foi a seguir decantado, e o catalisador foi lavado com água deionizada (200 ml) antes de ser misturado com uma pasta fluida de 50% em peso de NaOH (50 ml).

25 Exemplo 6 - Uso do catalisador do Exemplo 5 para desidrogenar dietanolamina na formação do ácido dissódio iminodiacético

A desidrogenação de dietanolamina foi realizada usando as mesmas condições de reação Exemplo 2, exceto que, usou-se o catalisador do Exemplo 5. Os resultados são vistos na Tabela 4.

Tabela 4

Desempenho do Catalisador preparado no Exemplo 5 na Desidrogenação de Dietanolamina

Nº do ciclo	Tempo do ciclo (hora)	Produção do ácido dissódico iminodiacético	Produção de Glicina de Sódio
1	1,9	78,6%	2,5%
2	2,5	73,1%	4,0%

5 Exemplo 7: Deposição por deslocamento de um revestimento de cobre sobre um suporte de esponja de níquel não estimulado pré-tratado com acetona

Uma mistura contendo Raney® 4200 esponja de níquel não-estimulada (14,13 g) da W.R. Grace & Co) e água (50 ml) foi adicionada a uma solução de água deionizada (75 ml) e acetona (75 ml). A acetona foi usada para remover hidrogênio absorvido no níquel o que leva a galvanização rápida não desejada, assegurando assim, que todo o cobre fique depositado por galvanização sem eletrólito. A mistura de reação foi agitada sob ar durante uma hora, e a seguir misturada com uma segunda mistura que foi preparada por misturação de (1) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ grau reagente (3,89 g, equivalente a 0,99 g Cu) (da Mallinckrodt, (2) tartarato de potássio (10,0 g), (3) uma pasta fluida contendo 50% em peso de NaOH (3,13 g) e (4) água deionizada (100 ml). A agitação continuou por mais 10 minutos. O catalisador foi a seguir deixado sedimentar e o sobrenadante decantado. O catalisador foi a seguir lavado duas vezes com uma pasta fluida de 50% em peso de NaOH (50 ml). Após o que, o catalisador foi colocado em uma pasta fluida de 50% em peso de NaOH (36,5 g).

Exemplo 8: Uso do catalisador do Exemplo 7 para desidrogenar dietanolamina na formação do ácido dissódico iminodiacético

A desidrogenação de dietanolamina foi realizada usando as mesmas condições de reação do Exemplo 2, exceto que foi usado o catalisador do Exemplo 7. O catalisador também foi usado durante 10 ciclos ao invés de apenas 2 ciclos. Os resultados se mostram na Tabela 5. Embora o primeiro ciclo tenha produzido um produto líquido com uma cor azul (indi-

cando a presença de cobre lixiviado) os produtos líquidos dos restantes ciclo eram geralmente límpidos.

Tabela 5

Desempenho do Catalisador preparado no Exemplo 7 na desidrogenação de dietanolamina

5

Ciclo nº	tempo do ciclo (hora)	Seletividade do ácido dissódico iminodiacético	Seletividade de Glicina de sódio
1	2,6	82,5%	5,8%
2	3,0	92,0%	6,1%
3	2,6	92,2%	6,0%
4	3,0	92,1%	6,2%
5	2,6	90,9%	5,9%
6	3,8	90,8%	6,3%
7	3,7	91,2%	6,0%
8	3,8	90,1%	6,2%
9	3,6	91,5%	5,8%
10	3,6	91,9%	5,9%

Exemplo 9: Galvanização sem eletrólito do cobre sobre um suporte de esponja de níquel

Uma mistura contendo esponja de níquel Raney® 2800(9,09 g) da W.R. Grace & Co) e água (5 ml) foi adicionada a água deionizada (150 ml) e acetona (150 ml). A mistura resultante foi agitada sob espargimento contínuo de nitrogênio durante uma hora. Após isso, o sobrenadante foi decantado. Uma segunda mistura foi preparada misturando-se (1) Cu-SO₄.5H₂O de grau reagente (4,99g, equivalente a 1,34 g Cu) (da Mallinckrodt), (2) EDTA (6,27 g) (3) uma pasta fluida contendo 50% em peso de NaOH (5,15 g) e (4) água deionizada (450 ml). Esta mistura foi borrifada com N₂ e adicionada para a pasta fluida de esponja restante. A seguir adicionou-se gota a gota hipofosfito de sódio (NaH₂PO₂) (2,17 g) da Aldrich Chemical Co) durante uma hora enquanto espargindo-se continuamente a mistura com N₂. A mistura resultante foi a seguir agitada por mais 90 minutos sob espargimento contínuo de N₂. A mistura resultante foi a seguir agitada por mais 90 minutos adicionais sob espargimento contínuo de N₂. O pH elevou-se de 3,4

para 7 durante este tempo e os dados espectroscópicos UV/Vis mostraram que 0,85 g de cobre foi removido da solução (ou seja, 0,85 g de cobre foi depositado sobre a superfície da esponja de níquel) formando assim um catalisador contendo 8,6% de cobre. Para aumentar a velocidade de deposição, adicionou-se mais hipofosfito de sódio hidratado (1 g) e a agitação continuou por outros 30 minutos. Finalmente, o sobrenadante foi decantado e substituído com uma pasta fluida contendo 50% em peso de NaOH (50 ml).

Exemplo 10: Uso do catalisador do Exemplo 9 para desidrogenar dietanolamina para formar ácido dissódico iminodiacético

A desidrogenação de dietanolamina foi realizada usando as mesmas condições de reação como no Exemplo 2, exceto que, usou-se o catalisador do Exemplo 9. O catalisador também foi usado durante 3 ciclos ao invés de 2 ciclos (embora o primeiro ciclo fosse interrompido devido a um vazamento). Os resultados se mostram na Tabela 6.

15

Tabela 6

Atuação do catalisador preparado no exemplo 9 na Desidrogenação de Dietanolamina

Nº do ciclo	Tempo do ciclo (hora)	Produção do Ácido dissódico iminodiacético	Produção de Glicina de sódio
2	3,8	79,8%	5,4%
3	4,4	72,9%	4,9%

Exemplo 11 - Galvanização sem Eletrólito de esponja de níquel com EDTA de cobre a elevada temperatura usando hipofosfito de sódio como um agente redutor

Nitrato de cobre semi-pentahidratado (aproximadamente 5,0 g) (da Aldrich), EDTA 6/3 gpf) (Aldrich) e uma pasta fluida de 50% em peso de NaOH (5,1 g) foram combinados com água deionizada (400 ml) em um béquer mecanicamente agitado enrolado com fita de aquecimento. Enquanto a mistura era espargida com N₂, adicionava-se hipofosfito de sódio hidratado (7 g) e a mistura era aquecida para aproximadamente 60°C. Raney® 2800 (aproximadamente 9,1 g) da W.R. Grace & Co.) em 50 ml de água foi adicionado para a mistura, que, por sua vez, foi agitada por 30 minutos. Após isso,

25

uma solução de hipofosfito de sódio hidratado (5 g) em água deionizada (50 ml) foi adicionada lentamente durante 20 minutos. A agitação foi interrompida cinco minutos após adição do hipofosfito de sódio hidratado. Subseqüentemente, o sobrenadante foi decantado, e adicionou-se NaOH 50% em peso (50 ml) para a pasta fluida de catalisador.

Exemplo 12: Uso do catalisador do Exemplo 11 para desidrogenar dietanolamina para formar ácido dissódico iminodiacético

A desidrogenação de dietanolamina foi realizada usando as mesmas condições de reação de Exemplo 2, exceto pelo uso do catalisador do Exemplo 11. Os resultados se mostram na Tabela 7.

Tabela 7

Atuação do Catalisador Preparado no Exemplo 11 na Desidrogenação de Dietanolamina

Nº do ciclo	Tempo do ciclo (hora)	Produção do Ácido dissódico iminodiacético	Produção de Glicina de sódio
1	3,1	79,0%	3,0%
2	3,6	78,6%	3,3%

Exemplo 13

Galvanização sem eletrólito da esponja de níquel com cobre em um solvente não-aquoso na presença de etóxido de sódio (agente redutor) e etilenodiamina (agente quelante) após um tratamento com borohidreto de sódio para remover óxidos superficiais

Cloreto de cobre (II) diidratado (aproximadamente 6,17 g) da Aldrich, etilenodiamina (4,35 g) da Aldrich foram dissolvidos substancialmente em etanol absoluto (250 ml) conferindo uma solução púrpura com algum sólido suspenso Raney® 2800 (aproximadamente 9,2 g) da W.R. Grace & Co) foi suspenso em água (50 ml) e a seguir adicionado a uma mistura agitada mecanicamente de água (100 ml) e NaBH₄ a 12% e NaOH 14M (12,7 g) Aldrich). Ocorreu formação de bolhas de hidrogênio vigorosa durante cerca de 3 minutos. Após 5 minutos, a agitação foi interrompida e o sobrenadante decantado. Duas adições de etanol absoluto (100 ml cada) seguido por vórtice decantação foi realizado para troca da água para solvente etanol. A pasta

fluida cobre/etilenodiamina foi a seguir adicionada, seguida por agitação e espargimento de nitrogênio. 21% de etóxido de sódio em etanol (aproximadamente 7,4 g) da Aldrich foi carregado para um funil de gotejamento e adicionado gota a gota durante uma hora até que a cor do sobrenadante ficasse azul claro. O sobrenadante foi a seguir decantado e o catalisador foi lavado duas vezes com água (200 ml) para remover etanol residual e cloreto de sódio. Após o que, adicionou-se 50% de NaOH (50 ml).

Exemplo 14: Uso do Catalisador do Exemplo 13 para desidrogenar dietanolamina para formar ácido dissódico iminodiacético

A desidrogenação de dietanolamina foi realizada usando as mesmas condições de reação do Exemplo 2, exceto pelo uso do catalisador do Exemplo 13. Os resultados mostram-se na Tabela 8.

Tabela 8

Atuação do Catalisador Preparado no Exemplo 13 na Desidrogenação de Dietanolamina

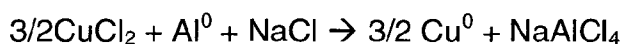
Nº do ciclo	Tempo do ciclo (hora)	Produção do Ácido dissódico iminodiacético	Produção de Glicina de sódio
1	3,2	85,9%	5,5%
2	3,1	84,7%	3,9%

Exemplo 15: Preparação de uma Esponja de Cobre/Níquel

A finalidade deste experimento é preparar uma esponja mista de cobre/níquel.

Sem querer estar preso a qualquer teoria em particular, as Requerentes acreditam atualmente que o cobre pode depositar-se mais uniformemente em uma esponja como essa (em relação à deposição do cobre em uma esponja de níquel puro) porque a superfície rica em cobre da esponja de cobre/níquel mista possui mais sítios de nucleação de cobre para deposição (galvanização)

A esponja foi preparada por deslocamento do alumínio usando cloreto de cobre em uma liga de níquel/alumínio 50/50 peso/peso, na presença de sal de NaCl para evitar a re-precipitação do alumínio:



Embora o deslocamento do alumínio pudesse ter sido realizado, alternativamente, usando, por exemplo, uma solução de cobre de um agente quelante (por exemplo, o sal de cobre de EDTA ou tartarato de cobre) e base, tais técnicas alternativas são tipicamente mais complicadas e lentas.

5 Pó seco de liga Ni/Al 50/50 peso/peso (aproximadamente 20,0g) "liga do tipo Raney", cat. n° 22.165-1 Aldrich) foi pesada e armazenada sob nitrogênio. CuCl₂.2H₂O (aproximadamente 94,8 g) da Aldrich) foi dissolvido em água deionizada (300 ml) e a seguir misturado com uma solução contendo NaCl (64,98 g) em água (200 ml). Enquanto agitando mecanicamente
10 este béquero sob N₂ gelo (aproximadamente 400 g) foi adicionado o que reduziu a temperatura para -5°C (isto não ocasionou precipitação). O pH da mistura resultante foi 2,1. A seguir a liga Ni/Al foi adicionada para a mistura de uma só vez. A mistura foi agitada por 30 minutos com espargimento de N₂ contínuo durante cujo tempo a temperatura aumentou para 18°C e o pH
15 aumentou para 3,4. A solução era verde claro devido a oxidação ácida do níquel:



A agitação foi interrompida, o sobrenadante decantado e o catalisador foi lavado com três partes de água deionizada borrifada com N₂ (150
20 ml cada) O catalisador era principalmente de cobre vermelho profundo, mas alguns finos pretos foram vistos também, muito dos quais foram perdidos durante a decantação. O catalisador foi agitado por 3 horas em uma solução contendo 50% de NaOH (50 g) em água deionizada (600 ml) com espargimento de N₂ contínuo para completar a hidrólise do alumínio. A cor do catalisador alterou-se para um amarelo-marrom uniforme, indicando que a superfície era de Cu₂O. O catalisador foi enxaguado com duas partes de água
25 deionizada borrifada com N₂ (250 ml cada vez) e a seguir armazenado submerso.

Exemplo 16: Deposição de um revestimento de cobre sobre a
30 esponja de cobre/níquel do Exemplo 15 via deposição por deslocamento

A esponja cobre/níquel do Exemplo 15 (aproximadamente 14,7 g) foi suspensa em uma mistura borrifada com N₂ contendo 12% de NaBH₄

em NaOH 14M (30 g) e água (300 ml). A mistura resultante foi agitada por 10 minutos para reduzir quaisquer óxidos no níquel. O sobrenadante foi então decantado, e o catalisador enxaguado com duas pares de água (250 ml cada).

5 Uma solução espargida com N₂ de sulfato de cobre pentaidratado (23,57 g) em água (250 ml) foi a seguir adicionada para deslocar o níquel da superfície da esponja com cobre. Após uma hora de agitação o sobrenadante azul foi decantado e o catalisador lavado com água (150 ml) e a seguir trocado por solvente com 50% de NaOH.

10 Exemplo 17: Uso do Catalisador do Exemplo 15 e Exemplo 16 para desidrogenar dietanolamina para formar ácido dissódico iminodiacético

Este experimento compara a atuação da desidrogenação de dietanolamina dos catalisadores dos exemplos 15 e 16. As reações de desidrogenação foram conduzidas sob condições de reação descrita no Exemplo 2 usando 9,2 g do catalisador de esponja de cobre/níquel do Exemplo 15 no primeiro teste e 9,2 g da esponja de cobre/níquel revestida de cobre do Exemplo 16 no segundo teste. Diferente do Exemplo 2, o reator foi resfriado quando o fluxo de H₂ diminuiu para 7 sccm ao invés de 5 sccm. Os resultados são vistos na Tabela 9.

20

Tabela 9

Atuação do Catalisador Preparado nos Exemplos 15 e Exemplo 16 na Desidrogenação de Dietanolamina

Catalisador	Tempo do ciclo (hora)	Produção do Ácido dissódico iminodiacético	Produção de Glicina de sódio
esponja de cobre/níquel do exemplo 15	4,5	69,4%	3,4%
esponja de cobre/níquel revestida de cobre do Exemplo 16	4,4	58,8%	4,0%

Exemplo 18: Preparação de uma esponja de cobre/cobalto

25 Este exemplo demonstra a preparação de um catalisador de esponja de liga cobre/cobalto com uma relação ponderal de cobre par cobalto de 3:1.

Uma liga (aproximadamente 1 g) contendo 52,1 % em peso de alumínio, 35,2% em peso de cobre, e 12,6% em peso de cobalto, preparado por Grace Davison, foi introduzida em um reator de níquel Fluitron de 18,9 Litros (cinco galões). A seguir, uma pasta fluida contendo NaOH (3,07 g) e água (8l) foi adicionada lentamente através de um funil de adição. Para facilitar a adição aplicou-se um leve vácuo ao reator. O sistema foi purgado 3 vezes com N₂, a seguir aquecido para 160°C e mantido naquela temperatura por 2 horas com agitação. Após o que, a mistura foi resfriada para 80°C, e a seguir purgada 3 vezes mais com N₂ antes de abrir o reator.. Quatro desses experimentos de hidrólise de liga foram realizados, produzindo por fim, um total de 1787 g de catalisador ativado. Removeram-se os finos com uma peneira de malha 14.

Exemplo 19: Uso do catalisador do Exemplo 18 para desidrogenar dietanolamina para formar ácido dissódico iminodiacético

A esponja de catalisador do Exemplo 18 foi acondicionada a úmido em uma coluna vertical de 1,89 l, equipada com um registrador de calor de vapor, um condensador e uma linha de saída de gás com um regulador de contrapressão. DEA (aproximadamente 4,5 kg (42,8 moles) a 80°C, 50% de hidróxido de sódio em água (aproximadamente 7,2 kg (90,0 moles)) e água (1,06 kg) foram adicionados a um reator de 18,9 litros (5 galões). O reator foi vedado, inundado 3 vezes com N₂ e pressurizado com N₂ a 930,8 KPa manométrico (135 psig). Subseqüentemente, o conteúdo foi agitado e aquecido. Quando a temperatura atingiu 70°C o vapor foi ligado na coluna vertical. Cinco minutos depois, o conteúdo do reator de 18,9 Litros (5 galões) foi circulado através da coluna a uma velocidade de 47,25 g/s (6,25 lbs/minutos). A temperatura da coluna foi deixada elevar-se para 160°C e a seguir mantida naquela temperatura até, grosseiramente, 1088,6 Kg (2400 lbs) de líquido terem passado através da coluna. O bombeamento e aquecimento foram a seguir interrompidos.

A Tabela 10 mostra os resultados da ciclagem repetida deste catalisador. Deve-se observar que, o experimento 1 foi muito curto e o experimento 12 foi longo demais. Assim, os resultados desses experimentos 1 e

12 não são representativos do desempenho geral do catalisador.

Tabela 10

Desempenho do Catalisador preparado no Exemplo 18 na desidrogenação de dietanolamina

Rodado n°s	tempo de reação (horas)	libras por meio de coluna	Rendimento do ácido iminodiacético dissódico	Rendimento de Glicina de Sódio
1	3,00	80	61,10%	1,09%
2	5,47	952	98,30%	1,67%
3	5,05	1389	90,48%	1,41%
4	6,65	2326	90,14%	1,60%
5	5,32	2000	89,18%	2,03%
6	6,38	2000	92,37%	1,77%
7	5,37	2000	90,90%	1,77%
8	6,76	2000	96,16%	1,65%
9	4,78	1998	91,95%	1,56%
10	5,86	2200	89,68%	1,68%
11	6,72	660	89,58%	1,46%
12	19,82	7452	94,88%	3,86%
13	6,16	2321	93,59%	1,68%

5 Exemplo 20: Efeito da quantidade de carga de cobre quando do revestimento de um suporte metálico

Três catalisadores foram preparados por galvanização sem eletrólito de esponja de níquel (Raney® 4200, Grace Davison) com EDTA de cobre usando diferentes carregamentos de cobre. Para cada catalisador
10 uma mistura de sulfato de cobre pentaidratado, 1,1 equivalentes de EDTA (com base nos moles de cobre) e 50% de NaOH (40 g) em água (400 ml) foram preparados e espargidos com N₂. A esponja de níquel foi suspensa em água (200 g) e uma mistura contendo 12% em água NaBH₄ em 14M de NaOH foi adicionado gota a gota com agitação e espargimento de N₂. A adi-
15 ção de NaBH₄ foi interrompida quando o sobrenadante estava límpido e as borbulhas de H₂ eram observadas, isto é, quando cerca de 1,3 equivalentes de NaBH₄ (com base nos moles de cobre) foi adicionado. A quantidade dos

reagentes usados são dadas na Tabela 11.

Tabela 11

Preparação do Catalisador

Carga de Cobre	Esponja de níquel	CuSO ₄ .5H ₂ O	EDTA	Tempo de adição de NaBH ₄
10%	9,19 g em 200 g de H ₂ O	3,61 g	4,65 g	45 minutos
15%	9,22 g em 200 g de H ₂ O	5,44 g	7,00 g	40 minutos
25%	9,27 g em 200 g de água	9,09 g	11,71 g	25 minutos

Os 3 catalisadores foram usados para desidrogenar dietanolina sob as condições do Exemplo 2. A tabela 12 mostra os resultados.

Tabela 12

Tempos de Ciclo e Níveis de Glicina para Diferentes Carregamento de Cobre

Carregamento de Cobre	Tempo do Ciclo (horas)		Rendimento (5%) do Sal de Glicina	
	1º ciclo	2º ciclo	1º. ciclo	2º. ciclo
10%	1,9	3,0	5,6	7,8
15%	2,9	3,7	3,2	4,0
25%	3,9	s/teste	3,5	s/teste

Exemplo 21: Preparação de uma esponja de níquel dopada com cobre, revestida com cobre

Este exemplo demonstra a deposição por deslocamento eletroquímico do cobre sobre um catalisador de esponja de níquel dopado com cobre sob condições básicas seguido por deposição por deslocamento eletroquímico do cobre sob condições ácidas.

Um catalisador de esponja de níquel dopado com cobre (8,96 g) com uma composição inicial de 78,4% Ni, 8,3% Cu e 13,2% Al (da W.R. Grace of Columbia, MD) foi suspensa em água borrifada com nitrogênio (300 ml). Uma solução de NaBH₄ a 12% em NaOH 14 M foi adicionada à pasta fluida para remoção de oxidação superficial. A pasta fluida foi agitada por 15 minutos com espargimento de nitrogênio deixando o catalisador sedimentar. O sobrenadante foi decantado e o catalisador novamente suspenso em água espargida com nitrogênio (200 ml).

A deposição por deslocamento eletroquímico sob condições bá-

5 sicas começou pelo ajuste do pH da pasta fluida de catalisador a aproximadamente 7 mediante adição de ácido acético. Uma solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (8,80 g, equivalente a 25% em peso Cu com relação ao catalisador), EDTA tetrassódico diidratado (17,60 g) e água (150 ml) foi adicionado para a pasta fluida de catalisador. A esta mistura, adicionou-se uma solução de NaOH 2,5N (56 ml ou 4,0 equivalentes) em água (50 ml) gota a gota com agitação contínua e espargimento de nitrogênio. O pH elevou-se de 9,3 para 12,4. Um sobrenadante quase límpido foi a seguir decantado.

10 Imediatamente após a decantação da solução de deposição antecedente, uma mistura de 50% de ácido glucônico (27,6 g ou 2,0 equivalentes) NaOH 2,5 N (56 ml ou 0,4 equivalentes) e água (400 ml) foram aquecidos em um banho de óleo a 95°C e adicionado ao catalisador. Uma solução de sal de cobre contendo $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (8,80 g) dissolvida em água (100 ml) foi então adicionada para a pasta fluida de catalisador gota a gota durante 30 minutos com agitação contínua e espargimento de nitrogênio. Durante a adição do sal de cobre, a pasta fluida do catalisador foi resfriada de 67°C para 30°C e o pH da pasta fluida caiu de 3,3 para 2,6. Um sobrenadante azul-esverdeado foi a seguir decantado e o catalisador foi trocado por solvente com NaOH a 50% borrifado com nitrogênio para transferência para um reator de desidrogenação.

20 Exemplo 22: Uso do catalisador do Exemplo 21 para desidrogenar dietanolamina para formar ácido dissódico iminodiacético.

Este exemplo demonstra o uso do catalisador preparado no Exemplo 21 para desidrogenar dietanolamina para formar ácido dissódico iminodiacético.

25 A desidrogenação de dietanolamina foi realizada em um reator de autoclave de 300 ml construído de Hastelloy C (liga a base de níquel de alta resistência) e equipado com um regulador e contrapressão, medidores de fluxo de massa de hidrocarboneto e um vasilhame de troca que permite regentes e água de lavagem serem adicionados para o reator sob gás inerte.

30 O reator foi primeiro inundado com argônio (quando da realização desta reação em uma escala comercial, N_2 seria preferido). A seguir, toda a quantidade do catalisador preparado no exemplo 21 foi suspenso em uma pasta flui-

da contendo 50% em peso de NaOH (61,5g) Esta pasta fluida foi espargida com N₂ e introduzida ao reator, juntamente com água deionizada espargida com N₂ (40 ml) e uma pasta fluida espargida com N₂ contendo 78,95% de dietanolamina (47,5 g). O reator foi a seguir vedado e inundado com N₂.

5 A reação foi feita para 11 ciclos de reação como se vê na Tabela 13. Durante cada ciclo de reação a mistura era continuamente agitada e a temperatura e pressão foram mantidas substancialmente constante. No final de cada ciclo de reação o reator foi resfriado e adicionou-se água deionizada espargida com N₂ (80 ml) ao reator. O líquido no reator foi a seguir drenado e coletado como produto. Em seguida, o catalisador foi lavado duas vezes
10 mais com água deionizada e espargida com N₂ (partes de 80 ml). Esta água de lavagem também foi coletada como produto. O catalisador foi a seguir submetido a ciclos de reação adicionais por introdução das mesmas quantidades de dietanolamina espargida com N₂, NaOH e água ao reator conduzindo a
15 reação e recuperação do produto do mesmo modo como no primeiro ciclo.

Após realizar as 11 séries de reação como acima descrito e na Tabela 13, o catalisador tinha uma composição geral de 57,6% de Ni, 36,3% de Cu e 6,1% de Al.

Tabela 13

20 Atuação do catalisador do Exemplo 21 na desidrogenação de dietanolamina

Ciclo	Temperatura (°C)	P (psi)	Término	Tempo	Glicina (%)	IDA (%)
1	150	135	8 sccm	1:51	1,76	93,4
2	150	135	8 sccm	2:28	2,27	92,3
3	150	135	8 sccm	2:44	2,27	92,1
4	150	135	8 sccm	2:58	2,18	90,9
5	150	135	15 sccm	2:56	1,88	91,2
6	145	135	8 sccm	3:46	1,80	93,1
7	A	135	8 sccm	4:00	1,61	92,3
8	150	100	abortar	----	----	----
9	150	100	8 sccm	3:15	1,93	95,2
10	150	100	8 sccm	3:02	1,74	95,8
11	145	100	8 sccm	4:00	1,64	95,7

A = 145°C temperatura inicial, elevada para 150°C a meio caminho do procedimento

Exemplo 23: Galvanização sem eletrólito de esponja de níquel com cobre em um solvente não-aquoso

5 Este exemplo demonstra a galvanização sem eletrólito do cobre sobre um catalisador de esponja de níquel usando um solvente não-aquoso.

Esponja de níquel (15 g) foi desidratada por lavagem seqüencial e decantação com uma pasta fluida a 5% de gluconato de sódio, THF e tolueno. O catalisador foi a seguir suspenso em uma solução contendo 10% de íon Cu como neodecanoato de Cu(II) em tolueno (24,8 g), etilenodiamina
10 (1,76 g) e tolueno 21 ml).

A pasta fluida catalisadora foi a seguir carregada para um reator de hidrogenação. A tampa do gás do reator foi purgada com N₂ e H₂. A galvanização sem eletrólito começou por agitação da pasta fluida sob 172,3 a
15 310,2 KPa manométrico (25 a 45 psig) de H₂ por 3 horas, enquanto a elevação linear da temperatura dentro do reator de 25°C para 80°C. O H₂ consumido durante a reação foi substituído para manter a pressão no reator.

Após o término da reação, o reator foi resfriado para temperatura ambiente e a tampa do gás foi purgada com N₂. O sobrenadante que tinha
20 uma cor marrom clara, foi decantado. O catalisador foi a seguir transformado em pasta fluida em uma outra solução iônica de cobre idêntica aquela descrita acima e o procedimento de galvanização foi repetido.

Após o segundo procedimento de galvanização sem eletrólito, o reator foi resfriado, a tampa do gás foi purgada com N₂ e o sobrenadante
25 que, novamente tinha uma cor marrom claro, foi decantado. O catalisador foi a seguir lavado seqüencialmente com tolueno, THF, NaOH aquoso a 1% e água.

Exemplo 24: Uso do catalisador do Exemplo 23 para desidrogenar dietanolamina para formar ácido dissódico iminodiacético

30 A desidrogenação de dietanolamina foi realizada usando o catalisador do Exemplo 23 sob as condições de reação do exemplo 2. Os resultados mostram-se na Tabela 14.

Tabela 14

Atuação do catalisador preparado no Exemplo 23 na Desidrogenação de Dietanolamina

n° do ciclo	Tempo do ciclo (horas)	Rendimento do ácido dissódico iminodiacético	Rendimento de Glicina de sódio
1	3,3	85,4%	2,67%
2	4,5	87,2%	2,99%

5 Exemplo 25: Preparação de um Catalisador de esponja de níquel dopado com cobre

Este exemplo descreve a preparação de um catalisador de esponja de Ni dopado com Cu, que foi fornecido por Davison Division of W.R. Grace and Co. O método de preparação foi providenciado para o cessionário deste para uso na descrição do catalisador. Como explicado ainda a seguir, este catalisador é útil sem mais modificação na catalização da desidrogenação de um álcool primário como dietanolamina. Vantajosamente, ele pode também ser galvanizado com Cu para produzir um catalisador modificado com uma fase ativa contendo Cu, que é útil também na catalização de tais reações.

15 Alumínio, níquel e cobre pulverizados foram misturados para dar uma mistura contendo 50% em peso de Al, 45% em peso de Ni e 5% em peso de Cu. A mistura foi colocada em um cadinho/molde de grafita e aquecida em um forno sob uma atmosfera de argônio para formar uma liga. O forno atingiu uma temperatura máxima de 1600°C durante um período de 4 horas e esta temperatura de pico foi mantida por mais 15 minutos. A liga resultante foi a seguir resfriada para temperatura ambiente sob Ar durante um período de 3 horas.

25 A liga foi a seguir triturada e moída até um pó, e peneirada usando uma peneira U.S. Std. de 270 mesh. O pó que passa por uma peneira de 270 mesh foi então ativado.

A ativação do catalisador compreendeu a adição gradual, com agitação, do pó da liga para um recipiente contendo uma solução em peso de 30% de NaOH em água. A relação do pó de liga para solução de NaOH

era 0,22:1 em uma base ponderal. A liga foi adicionada para a solução e a seguir digerida (ainda agitada e aquecida) por um período total de 4 horas e 15 minutos. A temperatura da solução durante a adição da liga e digestão variou de cerca de 95° para cerca de 105°C.

5 Após digestão, o catalisador foi lavado com água por um método de decantação até que o pH da pasta fluida atingisse 9. O catalisador resultante tinha uma composição de base ponderal de 77,0% de Ni, 8,9% de Cu e 13,8% de Al. O tamanho médio de partícula era 23 μ como determinado pelo método de dispersão de luz de Malvern após 30 segundos de dispersão com
10 ultra-som.

O processo acima foi repetido usando uma mistura de metal inicial de 50% em peso de Al, 43% em peso de Ni e 7% de Cu. A esponja de níquel dopada com cobre resultante tinha uma composição de base em peso de 69,5% de Ni, 11,2% de Cu e 18,9% de Al.

15 exemplo 26: Preparação de um Catalisador de esponja de Liga de Cobre dopado com Zinco

Este exemplo descreve a preparação de um catalisador de esponja de liga de cobre dopado com Zn, fornecido por Davison Division of W.R. Grace and Co. O método de preparação foi providenciado ao cessionário deste para uso na descrição do catalisador. Como ainda explicado este catalisador é útil sem mais modificação na catalização da desidrogenação de
20 um álcool primário como dietanolamina. Vantajosamente, ele pode ainda ser depositado com o Cu para produzir um catalisador modificado com uma fase ativa contendo Cu que também é útil na catalização de tais reações.

25 Alumínio, níquel, zinco e cobre pulverizados foram misturados para dar uma mistura contendo 50% em peso de Al, 42,5% em peso de Ni, 2,5% em peso de Zn e 5% em peso de Cu. A mistura foi colocada em um cadinho/molde de grafita e aquecida em um forno sob uma atmosfera de argônio formando uma liga. O forno atingiu uma temperatura máxima de
30 1000°C durante um período de 4 horas e esta temperatura de pico foi mantida por mais 15 minutos. A liga resultante foi a seguir resfriada para temperatura ambiente sob Ar durante um período de 3 horas.

A liga foi a seguir triturada e moída até um pó, e peneirada usando uma peneira U.S. Std. de mesh 270. O pó que passa por uma peneira de mesh 270 foi então ativado.

5 A ativação do catalisador compreendeu a adição gradual, com agitação, do pó da liga para um recipiente contendo uma solução em peso de 35% de NaOH em água. A relação do pó de liga para solução de NaOH era 0,26:1 em uma base ponderal. A liga foi adicionada para a solução e a seguir digerida (ainda agitada e aquecida) por um período total de 4 horas e 45 minutos. A temperatura da solução durante a adição da liga e digestão
10 variou de cerca de 95° para cerca de 110°C.

Após digestão o catalisador foi lavado com água por um método de decantação até que o pH da pasta fluida atingisse 9. O catalisador resultante tinha uma composição de base ponderal de 81,4% de Ni, 6,3% de Cu, 11,5% de Al e 0,4% de Zn. O tamanho médio de partícula era 24 μ como
15 determinado pelo método de difusão de luz de Malvern após 30 segundos de dispersão com ultra-som.

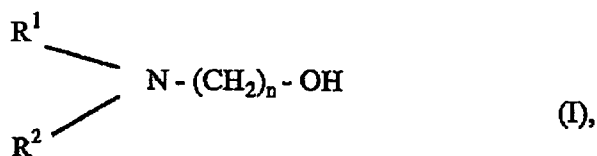
A descrição precedente das modalidades preferidas destina-se apenas a familiarizar outros versados na técnica com a invenção, seus princípios e sua aplicação prática, de modo que outros versados na técnica possam adaptar e aplicar a invenção em suas numerosas formas, conforme seja
20 melhor adequado às exigências de um uso particular. A presente invenção, portanto, não está limitada às modalidades supra, que podem ser modificadas de modo variado.

Com referência ao uso das palavras "compreende" ou "compreendendo" neste relatório descritivo (inclusive nas reivindicações) a requerente observa que, a menos que o contexto requeira diferentemente, estas palavras são usadas no entendimento fundamental e transparente que estas devem ser traduzidas de modo abrangente, ao invés de seletivo, e que a requerente pretende que cada uma dessas palavras seja dessa forma interpretada na construção deste relatório descritivo (inclusive as reivindicações).
25
30

O texto integral das Patentes U.S. e outras referências aqui citadas, estão ora incorporadas a título de referência a esta patente.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparação de um sal de ácido carboxílico por desidrogenação de um álcool primário que corresponde a fórmula:



em que n é um n° inteiro que varia de 2 a 20; R¹ e R² são independentemente hidrogênio; -(CH₂)_x-(CH₃), sendo x um número inteiro que varia de 0 a 19; -(CH₂)_y-OH, sendo y um número inteiro que varia de 1 a 20; (CH₂)_z-COOH, sendo z um número inteiro que varia de 1 a 19; ou fosfonometila,

contatando uma mistura alcalina compreendendo o referido álcool primário com um catalisador de desidrogenação,

o referido processo sendo caracterizado pelo fato de que

o referido catalisador contatado com a mistura alcalina compreende uma fase ativa contendo cobre na sua superfície e uma estrutura de suporte com esponja metálica, em que a estrutura de suporte possui uma resistência à deformação de pelo menos 100 MPa e compreende pelo menos 10% em peso de metal não-cobre selecionado do grupo consistindo em níquel, zinco, estanho, cobalto, ferro e combinações destes de maneira que a estrutura de suporte seja resistente à deformação sob as condições da reação de desidrogenação.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a referida estrutura de suporte compreende pelo menos 50% em peso de metal não-cobre.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a referida estrutura de suporte compreende pelo menos 65% em peso de metal não-cobre.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a referida estrutura de suporte compreende pelo menos 80% em peso de metal não-cobre.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo

fato de que a referida estrutura de suporte compreende pelo menos 85% em peso de metal não-cobre.

5 6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a referida estrutura de suporte compreende pelo menos 90% em peso de metal não-cobre.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a referida estrutura de suporte compreende pelo menos 15% em peso de metal não-cobre e pelo menos 10% em peso de cobre.

10 8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a referida estrutura de suporte compreende pelo menos 50% em peso de metal não-cobre e pelo menos 10% em peso de cobre.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a referida estrutura de suporte compreende de 2% a 30% em peso de cobre.

15 10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido catalisador compreende pelo menos 10% em peso de metal não-cobre e pelo menos 15% em peso de cobre.

20 11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o referido metal não-cobre compreende metal com um potencial de redução que é menor que +343mVolts versus eletrodo de hidrogênio normal (NHE).

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que o referido metal não-cobre é selecionado do grupo que consiste em níquel, cobalto e combinações destes.

25 13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que o referido metal não-cobre compreende níquel.

30 14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a referida estrutura de suporte compreende pelo menos 65% de níquel.

15. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a referida estrutura de suporte compreende pelo menos

80% de níquel.

16. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a referida estrutura de suporte compreende pelo menos 85% de níquel.

5 17. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a referida estrutura de suporte compreende pelo menos 90% de níquel.

10 18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que o referido metal não-cobre compreende cobalto.

19. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a referida estrutura de suporte compreende pelo menos 65% de cobalto.

15 20. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a referida estrutura de suporte compreende pelo menos 80% de cobalto.

21. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a referida estrutura de suporte compreende pelo menos 85% de cobalto.

20 22. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a referida estrutura de suporte compreende pelo menos 90% de cobalto.

25 23. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 22, caracterizado pelo fato de que a fase ativa na superfície do referido catalisador compreende pelo menos 50% em peso de cobre.

24. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 23, caracterizado pelo fato de que a referida fase ativa compreende menos que 1% em peso de um óxido metálico diferente de óxido cuproso.

30 25. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 24, caracterizado pelo fato de que a referida fase ativa compreende menos que 1% em peso de óxido cuproso.

26. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 25, caracterizado pelo fato de que o referido catalisador compreende uma camada superficial compreendendo a referida fase ativa, a referida camada superficial contendo entre 0,005 a 0,5 grama de cobre por grama da referida estrutura de suporte.

5 27. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 26, caracterizado pelo fato de que o referido catalisador tem uma estrutura heterogênea compreendendo a estrutura de suporte e a fase ativa na superfície do catalisador.

10 28. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 27, caracterizado pelo fato de que a referida estrutura de suporte compreende uma esponja metálica tendo nele depositada uma camada externa contendo cobre.

15 29. Processo de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que a referida camada externa é depositada por um método compreendendo reação de deslocamento eletroquímico entre um metal da referida estrutura de suporte e íons cobre.

20 30. Processo de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que a referida camada externa é depositada por um método compreendendo galvanização sem eletrólito de metal cobre na referida esponja metálica.

25 31. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido catalisador possui uma estrutura homogênea contendo pelo menos 15% em peso de metal não-cobre e pelo menos 10% em peso de cobre.

32. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o referido catalisador compreende uma liga monofásica contendo pelo menos 15% em peso de metal não-cobre e pelo menos 10% em peso de cobre.

30 33. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a referida fase ativa superficial compreende pelo menos 50% em peso de cobre e a referida estrutura de suporte compreende pelo menos 15% em peso de metal não-cobre.

34. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 33, caracterizado pelo fato de que o referido catalisador compreende um catalisador particulado.

5 35. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 34, caracterizado pelo fato de que a referida fase ativa compreende ainda pelo menos 1% em peso de um metal suplementar selecionado do grupo que consiste em cromo, titânio, nióbio, tântalo, zircônio, vanádio, molibdênio, manganês, tungstênio, cobalto, níquel, bismuto, estanho, antimônio, chumbo, germânio e misturas destes.

10 36. Processo de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo fato de que o metal suplementar é molibdênio.

15 37. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 36, caracterizado pelo fato de que o referido sal de ácido carboxílico compreende um sal de metal alcalino de (a) ácido iminodiacético, (b) glicina ou (c) um N-alkil-glicina.

38. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 37, caracterizado pelo fato de que n é 2 e R^1 é hidrogênio.

39. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 38, caracterizado pelo fato de que R^2 é $-(CH_2)_x-(CH_3)$.

20 40. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 38, caracterizado pelo fato de que R^2 é $-CH_3$.

41. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 37, caracterizado pelo fato de que o referido álcool primário é selecionado do grupo consistindo em monoetanolamina, dietanolamina e trietanolamina.

25 42. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 41, caracterizado pelo fato de que o referido processo compreende ainda a fosfonometilação do referido sal de ácido carboxílico para formar ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste.

30 43. Processo de acordo com a reivindicação 42, caracterizado pelo fato de que o referido processo compreende ainda oxidar o referido ácido N-(fosfonometil)iminodiacético ou um sal deste em N-(fosfonometil)glicina ou um sal deste.

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UM SAL DE ÁCIDO CARBOXÍLICO POR DESIDROGENAÇÃO DE UM ÁLCOOL PRIMÁRIO"**.

5 Esta invenção direciona-se a um processo para produção de um sal de ácido carboxílico. O processo compreende o contato de um catalisador com uma mistura alcalina compreendendo um álcool primário. Em uma modalidade, por exemplo, o catalisador compreende um suporte metálico (de preferência um suporte de esponja metálica) com uma fase ativa con-
10 tendo cobre e sua superfície. O suporte é resistente a deformação sob condições de reação de desidrogenação. Em uma outra modalidade, o catalisador compreende uma esponja metálica com uma fase ativa contendo cobre em sua superfície e uma estrutura de suporte contendo pelo menos 10% de metal não-cobre. Esta invenção também se dirige a catalisadores contendo
15 cobre que podem ser usados no processo acima, por exemplo. Esta invenção dirige-se ainda a processos para produção de tais catalisadores.