

PATENTE ESPAÑOLA

MEMORIA 150235

descriptiva sobre "Procedimiento para la fabricación de aminas primarias"

POR

SOCIETE DES USINES CHIMIQUES REONE POULENG

DE

Evaux-les-Bains

(Creuse)

Francia

15 235

BREVETS DE INVENTION

SC. 326

"HYDROGENATION ALCALINE DES NITRILES".

100200

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la fabricación de aminas  
"primarias".



=====  
Solicitantes: SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RÉGÉE POUSSIERE  
residentes en Evaux-les-Bains (Creuse)  
Francia.  
====

Este invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de las aminas primarias, partiendo de los nitrilos correspondientes, por hidrogenación catalítica en fase líquida.

5. Sabido es que la hidrogenación catalítica de los nitrilos, no conduce, en general, a la obtención exclusiva de las aminas primarias correspondientes, y que el producto de reacción final contiene igualmente, además de las aminas primarias, aminas secundarias y terciarias.
10. Para evitar la formación de las bases secundarias y terciarias, es decir, para dirigir la reacción en el sentido de la formación preponderante de aminas primarias, se han preconizado diversos medios. Entre otros, se ha propuesto el de efectuar la hidrogenación de los
15. nitrilos en presencia de amoníaco o de sustancias

susceptibles de desprender amoniaco, o bien el de utilizar catalizadores de hidrogenación que contengan cobalto como componente esencial, o también el de combinar los dos medios que acabamos de indicar.

20. El empleo del amoniaco presenta, en sí, muchos inconvenientes: primero, por el hecho de ser un gas en las condiciones ordinarias de temperatura y de presión; su empleo implica, pues, el manejo de los recipientes metálicos corrientemente utilizados para los gases comprimidos o liquidados. Además, en la atmósfera del aparato de hidrogenación, el hidrógeno se halla diluido en el amoniaco; este último contribuye a crear presión en el aparato y, por consiguiente, para operar a una presión dada de hidrógeno, es en realidad necesario
25. trabajar a una presión mucho más alta, a causa de la presencia del amoniaco. Por tanto, es preciso disponer de aparatos susceptibles de resistir presiones mucho más elevadas. Finalmente, en los procedimientos conocidos de esta naturaleza, la cantidad de amoniaco utilizada
30. es, a menudo, muy importante, excediendo a veces de la cantidad de nitrilo sometida a la hidrogenación, lo cual es un inconveniente desde el punto de vista económico. Es cierto que puede pensarse en recuperar el amoniaco utilizado, a fin de evitar la pérdida de esta substancia,
40. pero esta recuperación implica, necesariamente, una complicación del equipo.
- Para dirigir la reducción de los nitrilos en el sentido de la formación preponderante de las aminas primarias, se ha preconizado también el empleo de
45. catalizadores que contengan cobalto como componente esencial. Pero, en realidad, solo se obtienen resultados realmente buenos combinando el empleo de catalizadores a base de cobalto con el trabajo en presencia de amoniacos, de modo que, en definitiva, la obtención de buenos
50. rendimientos en aminas primarias, partiendo de los



- 3 -

nitrilos correspondientes, estaba siempre ligada al empleo de amoniaco con todos los inconvenientes al mismo inherentes.

55. La Sociedad solicitante ha comprobado, y ello es lo que constituye el objeto de este invento, que la hidrogenación de los nitrilos en fase líquida, en presencia de catalizadores corrientes, y en especial de catalizadores a base de níquel o de cobalto, conduce a la obtención casi exclusiva de las aminas primarias correspondientes, incluso
60. cuando no se emplea amoniaco, a condición de efectuar la operación en presencia de una base fuerte soluble en el agua. Como ejemplos de tales substancias citaremos la barita cáustica, las bases alcalinas tales como la sosa, la potasa, la litina, las bases cuaternarias de amonio tales como el hidrato de tetrametilamonio, el hidrato de metiltriethylamonio, etc. La proporción de base a emplear, puede variar entre límites bastante
65. extensos, tales como, por ejemplo, de 0.1 a 10 % o más del peso del nitrilo. En general, una proporción inferior o igual al 5% basta para provocar el efecto deseado.
70. Si se desea, puede introducirse cómodamente la base en el medio reaccional, en forma de solución acuosa; por ejemplo, en el caso de la sosa o de la potasa, en forma de lejías comerciales.
75. La proporción de catalizador empleada, puede variar entre amplios límites. Se obtienen buenos resultados escogiendo cantidades comprendidas entre 1 y 10 % del peso en nitrilo tratado. Esta cantidad puede aumentarse sin inconveniente, pero, en general, lo más conveniente
80. es una proporción de 5% aproximadamente. Se ha comprobado, además, que el catalizador que ha servido no ha perdido sensiblemente su actividad y puede volverse a emplear un gran número de veces. Se ha realizado una serie de 20 reducciones sucesivas empleando 5% de catalizador
85. y volviéndolo a emplear sin modificación, sin que se

haya observado una diferencia sensible en su actividad entre la primera y la vigésima reducción. Empleando cantidades de catalizador ligeramente más elevadas, puede realizarse una gran serie de operaciones sin añadir

90. catalizador nuevo, lo cual permite reducir el consumo de catalizador a una cantidad ínfima. Este reducidísimo consumo de catalizador permite además conducir económicamente las operaciones sin interrupción, haciendo circular sobre el catalizador fijo el nitrilo a hidrogenar.

95. La hidrogenación puede efectuarse sobre el nitrilo sin modificár, al que se adiciona, sencillamente, el catalizador y la base. En ciertos casos, sin embargo, por ejemplo, para dar movilidad al líquido reaccional, se podrá utilizar una solución de nitrilo en un disolvente inerte, por ejemplo un alcohol tal como el alcohol etílico.

100. La temperatura a emplear depende, en cierto grado, del nitrilo tratado; en general es inferior a 100°. En el caso en que el nitrilo puede hidrogenarse de varios modos, por ejemplo, cuando su molécula contiene un doble enlace etilénico, la temperatura debe regularse de acuerdo con la amina que quiera obtenerse, es decir, una amina saturada o no saturada. En el caso
105. del oleonitrilo, por ejemplo, efectuando la hidrogenación a una temperatura superior a 80°, se obtiene, sobre todo, oleilamina, por transformación del grupo  $-C\equiv N$  en grupo  $-CH_2-NH_2$ , mientras que operando a una temperatura inferior a 60°, el producto principal
110. de la reacción es la estearilamina u octadecilamina, resultante de la hidrogenación simultánea del grupo nitrilo y del doble enlace etilénico.

115. La hidrogenación de los nitrilos de acuerdo con el procedimiento que acaba de describirse, se realiza con gran facilidad y no es necesario utilizar presiones muy elevadas, como ocurría en la mayor parte de los procedimientos anteriores. En general, basta una
- 120.



125. presión inferior a 50 atmósferas. La Sociedad solicitante ha comprobado, además, que la hidrogenación de los nitrilos en las condiciones de este invento, es mucho más rápida que en ausencia de base fuerte, lo cual constituye una ventaja suplementaria del procedimiento.

130. Este invento es aplicable de un modo general a todos los nitrilos, y, especialmente, a los nitrilos correspondientes a los ácidos alifáticos superiores tales como el ácido láurico, el ácido palmítico, el ácido oléico, el ácido esteárico, a fin de obtener dodecilamina, cetilamina, oleilamina, y estearilamina u octadecilamina. Estas aminas son productos valiosos, bien por sí mismos o bien como intermediarios en la fabricación por los procedimientos conocidos, de sus diferentes derivados, tales como alcoholes, amidas, uretanos, isocianatos, etc. Este invento es, desde luego, igualmente aplicable a todo compuesto orgánico cuya molécula contenga uno o varios grupos  $-CN$ , mono o polinitrilos alifáticos, aromáticos, arilalifáticos, nitrilos heterocíclicos que contengan un número cualquiera de átomos de carbono; en el caso de los polinitrilos, interrumpiendo la hidrogenación en el momento oportuno, es posible obtener

145. productos que contengan simultáneamente uno o más grupos nitrilos y uno o más grupos aminas.

Los ejemplos siguientes aclaran este invento, sin limitarlo en modo alguno. Las partes, se entienden en peso.

150. Ejemplo 1.— En un autoclave de acero provisto de un dispositivo de agitación, se cargan 100 partes de nitrilo esteárico obtenido partiendo de un ácido esteárico técnico, 400 partes de alcohol etílico, 5 partes de níquel activo y 6,6 partes de lejía de sosa de 36° Bé. (que corresponden a 2 partes de NaOH). Se calienta a 60-65° y se introduce hidrógeno en el autoclave para establecer una presión de 20 atmósferas. Se añade hidrógeno, a medida que vá siendo absorbido, hasta que cesa su absorción, lo cual exige, menos de

155.

160. media hora. Se separa el catalizador, se neutraliza la sosa y luego se somete el líquido a la destilación. Después de eliminar el alcohol, se recogen 95 partes de bases primarias, que representan un rendimiento de 93.5% del teórico, expresado en estearilamina.

165. Operando de igual modo, pero desde luego en ausencia de sosa, la absorción de hidrógeno dura unas 2 horas y el rendimiento en bases primarias obtenido, es solo de 76 partes, o 75% del teórico.

Ejemplo 2. Procediendo de igual modo sobre

170. 100 partes de nitrilo palmítico obtenido partiendo de un ácido palmítico técnico, 400 partes de alcohol etílico, 7.5 partes de níquel activo y 6.6 partes de lejía de sosa de 36° Bé. el tratamiento del producto final proporciona 96 partes de base primaria (cetilamina o hexadecilamina) o 94.5% del rendimiento teórico.

175. Esta reacción puede repetirse un gran número de veces, recargando cada una de ellas el catalizador utilizado en la operación anterior y sin añadir catalizador nuevo. No se observa disminución del rendimiento, ni aumento de la duración de absorción del hidrógeno.

Ejemplo 3. Se emplean 100 partes de nitrilo oléico,

185. 400 partes de alcohol etílico, 5 partes de níquel activo y 6.6 partes de lejía de sosa de 36° Bé. Efectuando la hidrogenación a 80-90° C. se obtienen, después de un tratamiento análogo al de los ejemplos anteriores, 94 partes de bases primarias no saturadas, o 92.5% del rendimiento teórico. Operando a 50-55°, la absorción es un poco más lenta, pero se obtienen, en cantidad sensiblemente igual, las bases primarias saturadas.

Ejemplo 4. En el mismo aparato del ejemplo 1,

190. se cargan: 100 partes de nitrilo esteárico, 400 partes de alcohol etílico, 5 partes de níquel activo y 2 partes de barita hidratada ( $Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$ ). Se conduce la hidrogenación como antes, a 60-65°. Cuando la absorción de hidrógeno ha cesado, se separa el catalizador y,

195.



sin neutralizar la barita, se somete el líquido a la destilación. Después de eliminar el alcohol se recogen 94.5 partes de base primaria.

200. Ejemplo 5. Se someten a la hidrogenación, en presencia de níquel activo, 500 partes de nitrilo esteárico adicionadas de 25 partes de hidrato de metiltrietilamonio. El rendimiento en base primaria es de 91% del teórico, mientras que, en las mismas condiciones, pero en ausencia de base cuaternaria, el rendimiento no es más que de 78%.

205. Ejemplo 6. Se hidrogena en presencia de níquel activo, benzonitrilo adicionado del 1% de su peso de sosa cáustica. Se obtiene benzilamina, con un rendimiento próximo al teórico. En ausencia de sosa, el rendimiento en amina primaria es muy inferior, y se forman bases secundarias y terciarias.

210. Ejemplo 7. Se somete a la hidrogenación catalítica en solución alcohólica, cianuro de bencilo adicionado de 1% de su peso de potasa cáustica y de 10% de níquel activo. El rendimiento en  $\beta$ -feniletilamina es superior, en 25%, al rendimiento obtenido en ausencia de álcali. El catalizador puede volver a emplearse un gran número de veces.

215. Ejemplo 8. Se agitan 1,600 partes de metil-2-amino-4-ciano-5-pirimidina, 6,500 partes de alcohol etílico, 90 partes de níquel activo, 200 partes de lejía de sosa correspondientes a 60 partes de NaOH, a la temperatura de 60°, bajo la presión de 10 Kg. en una atmósfera de hidrógeno.

220. Cuando la absorción se detiene, se separa el catalizador, se evapora el alcohol, se acidula con ácido clorhídrico diluido, y se concentra. Se separan los cristales formados, o sea, 2.000 partes de diclorhidrato de metil-2-amino-4-aminometil-5-pirimidina puro, exento de base secundaria.

225. Operando en ausencia de NaOH, el rendimiento es

230.



menor, el clorhidrato es impuro, mezclado sobre todo con cantidades notables de bases secundarias, cuya separación es difícil.

235. Ejemplo 9. = En un aparato adecuado, se cargan 1,000 partes de dinitrilo adípico, 800 partes de alcohol etílico, 100 partes de níquel activo y 4 partes de sosa NaOH en forma de lejía de sosa de 36° Bé. Se calienta a 60-65° y se mantiene en el aparato una presión de hidrógeno de 20 atmósferas. La absorción de hidrógeno cesa al cabo de 1  $\frac{1}{2}$  horas. Se trata el líquido reaccional como se indica en el ejemplo 1, y se obtienen 992 partes de hexametilendiamina pura, que corresponden a un rendimiento de 92.5% del teórico. El catalizador puede volverse a emplear un gran número de veces.

240. En las mismas condiciones, pero en ausencia de sosa, la absorción del hidrógeno no cesa hasta las 2  $\frac{1}{2}$  horas y solo se obtienen 590 partes de hexametilendiamina (rendimiento 55% del teórico).

245. Ejemplo 10. = Se procede como en el ejemplo 9, pero sustituyendo las 100 partes de níquel activo por 100 partes de cobalto activo. El rendimiento, en presencia de sosa, llega al 91.5% del teórico, mientras que, en ausencia de sosa, es de 80% solamente.

250. Ejemplo 11. = Se procede como se indica en el ejemplo 9, pero se interrumpe la operación antes de terminar la absorción del hidrógeno. Así se obtiene, con rendimientos excelentes, una mezcla de  $\epsilon$ -aminocapronitrilo y de hexametilendiamina. No hay formación alguna de aminas secundarias o de aminas terciarias, de modo que los dos productos de reacción pueden separarse fácilmente por fraccionamiento;

255. Reduciendo todavía más la introducción de hidrógeno, se obtienen mezclas de adiponitrilo no transformado y de amino-capronitrilo que pueden contener además hexametilendiamina. La separación de estas mezclas

260. 265.



es fácil.

El modo indicado en este ejemplo permite operar ventajosamente a presiones inferiores a 20 kg.

Ejemplo 12.- Se somete a la hidrogenación

270. catalítica, a la presión de 15 kg. por  $\text{cm}^2$  y a la temperatura de 65° C., en presencia de 25 partes de níquel activo, y de 7.5 partes de lejía de sosa de 36° Bé. una solución de 250 partes de 1,4-di(cianometil)-benceno en 600 partes de etanol. Se elimina el catalizador, se  
275. neutraliza la sosa, se destila el disolvente y se recoge el para-di-(amino-etil)-benceno que, a la presión de 11 mm. hierve a 153-154° C. y que funde a 30° C.

Si se interrumpe la hidrogenación después de haber absorbido una cantidad de hidrógeno correspondiente a la

280. mitad de la cantidad necesaria para la diamina, se obtiene, con excelentes rendimientos, una mezcla de diamina y de amino-nitrilo. La proporción de las dos bases se encuentra en la proporción de 1 a 2; el 1-(cianometil-4-amino-etil)-benceno, es un líquido incoloro que, a la  
285. presión de 11 mm. hierve a la temperatura de 178-180° C.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente

290. indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no altere su principio fundamental. También se hace constar que dicho invento corresponde a una patente inglesa presentada en 2 de Noviembre de 1939, nº 29.232, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios  
295. que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención, por veinte años en España: "Procedimiento para la fabricación de aminas primarias"; caracterizándose por lo siguiente:

300. Procedimiento para la fabricación de aminas

- 10 - 150235



primarias por hidrogenación catalítica de los nitrilos en fase líquida en presencia de catalizadores corrientes, caracterizado por el hecho de que el líquido sometido a la hidrogenación contiene una base fuerte soluble en el agua.

305.

"Procedimiento para la fabricación de aminas primarias"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29 de agosto de 1940.

SOCIETE DES USINES CHIMIQUES  
RHONE POULENC-

FOR PODER,  
de J. Gómez Acebo