

182531



182531

MEMORIA DESCRIPTIVA
DE
PATENTE DE INVENCION
EN
ESPAÑA

por veinte años,

a favor de **SOCIETE CARBOCHIMIQUE Société Anonyme.**

con domicilio en 13, rue de Brédode - BRUXELLES (Belgia)
de nacionalidad Belga

por "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ALCANOLA-
MINAS".

de la que es inventor, **MM. Paul FERREBO, François BERBE
y Leon René FLAMME.**

Reivindicándose la prioridad de la Patente solici-
tada en Bélgica en 21 de Marzo de 1.947, bajo
el nº 366.725 y concedida en 21 de Septiembre de
1947 con el nº 472.019.

182531



Las reacciones entre los óxidos de olefina y el amoniaco en solución acuosa, conducen a la obtención de mezclas de aminas primarias, secundarias y terciarias. La composición de las mezclas de estas aminas, depende de las proporciones relativas de los reactivos puesto en presencia: óxido de olefina y amoniaco.

Es sabido que la preparación de aminas primarias, en ausencia práctica de las aminas secundarias y terciarias, sólo puede hacerse empleando un exceso considerable de amoniaco con respecto al óxido de olefina, exceso que puede llegar hasta 50 mols (moléculas gramo) de amoniaco por una mol de óxido. La operación realizada en estas condiciones a presión atmosférica, con soluciones amoniacaes de densidad comprendida, por ejemplo, entre 0,91 y 0,93 a 15° C., conduce a diluciones de aminas tales, en la solución final, que algunos autores han tenido que recurrir a dispositivos especiales para reducir el gasto calorífico necesario para la obtención de las aminas al estado anhidro.

Sabido es también que, en cierto grado, puede aumentarse la cantidad de aminas primarias obtenidas, para un exceso de amoniaco dado, operando en presencia de ácidos minerales volátiles que den origen a sales de aminas que hace falta descomponer luego. La aplicación de débiles excesos de amoniaco, por el contrario, da lugar, como es sabido, a la formación de aminas terciarias en presencia de pequeñas cantidades de aminas primarias y secundarias. En realidad, es necesario un cierto exceso de álcali, si se quiere evitar la formación

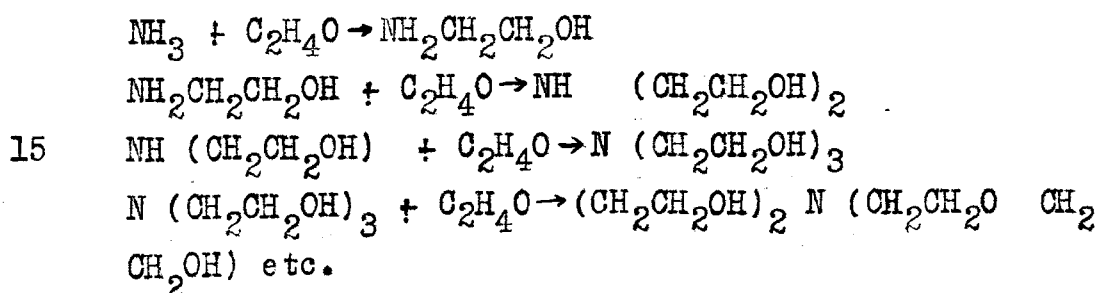
182531



de subproductos por reacción del óxido de olefina sobre las aminas terciarias.

5 En presencia de excesos de amoniaco comprendidos entre los que orientan la reacción bien hacia las monoalcanolaminas, o bien hacia las trialcanolaminas, se obtiene, a concentraciones admisibles, del orden de 100 á 200 gramos/litro, una mezcla de aminas, en la que la proporción de dialcanolaminas es importante.

10 La reacción del óxido de etileno sobre el amoniaco, por ejemplo, se desarrolla de acuerdo con el mecanismo siguiente:



es decir, una sucesión de reacciones escalonadas de oxietilación del amoniaco, de la mono-, di- y trialcanolamina.

20 La Sociedad solicitante ha establecido el porcentaje en el equilibrio de las tres aminas: mono-, di- y trietanolamina, en función de la relación molecular amoniaco-óxido puesta en juego; las curvas de la fig. 1 del dibujo adjunto representan estos resultados expresados en mols %, para la temperatura de 25 15°C.

30 Para una relación molecular amoniaco-óxido de 5/1, por ejemplo, se obtiene, a una concentración de alrededor del 11%, una mezcla de aminas cuya composi



182531

ción molecular es de 57% de mono-, 28% de di- y 15% de trietanolamina, o sea, en peso, 40% de mono-, 34% de di- y 26% de trietanolamina.

5 De las tres aminas en cuestión, las más solicitadas son las mono- y trietanolamina; interesa pues, tratar de reducir, y hasta anular, la formación de dietanolamina o, más generalmente, de amina secundaria, y este es el objeto de este invento.

10 Refiriéndose a la ley de acción de las masas, podría admitirse a priori que la adición de dietanolamina a la mezcla de reacción amoniaco-óxido, conduciría a una disminución de la cantidad de amina secundaria formada, y que llegaría a anularse por completo su formación, por la adición de una cantidad
15 bien determinada de dietanolamina, igual a la que normalmente se forma al estado de equilibrio, para condiciones fijadas de exceso de amoniaco, o sea, para una relación molecular $NH_3/\text{óxido}$, de 3/1, 0,14 mol de dietanolamina; para 5/1, 0,17 mol de dietanolamina y para 10/1, 0,16 mol de dietanolamina; cantidades expresadas con respecto a la mol de óxido puesta
20 en juego, como lo indica claramente la fig. 2 (curva b) del dibujo adjunto. Pero, los estudios de la Sociedad solicitante han demostrado que la adición
25 de estas cantidades de dietanolamina, no permite alcanzar el resultado previsto; quedan todavía, en realidad, 8, 9 y 17 gramos de dietanolamina, respectivamente, por 100 gramos de aminas formadas en las condiciones operatorias antes citadas. Se llega a comprobaciones análogas cuando se pone en juego óxido
30

182531



de propileno o de olefinas superiores.

De acuerdo con este invento, para reducir o anu
lar la producción de amina secundaria, se añade a los
reactivos puesto en juego una cantidad de esta amina
5 superior a la cantidad que se forma al estado de --
equilibrio en las condiciones consideradas.

La Sociedad solicitante ha comprobado, en efec-
to, que, para anular por ejemplo toda formación de
dietanolamina, es preciso añadir previamente a la mez
10 cla de reacción una cantidad de dietanolamina que es
tá en relación, no con la correspondiente al equili-
brio, sino - hecho sorprendente - con la cantidad de
monoetanolamina que se forma al estado de equilibrio.
Así, únicamente por la puesta en juego de, respecti-
15 vamente, 0,18, 0,23 y 0,33 mol de dietanolamina, pa-
ra relaciones NH_3 /óxido, de 3/1, 5/1 y 10/1 (curva d
de la fig. 2) se transforma todo el óxido introduci-
do en mono- y trietanolamina solamente, recuperándo-
se al final de la operación la amina secundaria añ-
20 dida.

Contrariamente a lo que podría suponerse, las
curvas de la fig. 2 indican que, en función de la re
lación molecular amoniaco-óxido de etileno puesta en
juego, la cantidad de dietanolamina necesaria para la
25 anulación de su formación (curva d) crece de modo con
tinuo, mientras que la cantidad de dietanolamina que
se forma al estado de equilibrio (curva b) empieza
por crecer, pasa por un máximo y disminuye inmediata
mente de modo regular. Por la puesta en juego de can
30 tidades de dietanolamina inferiores a las antes cita

182531



eliminación del amoniaco en exceso y del agua, la composición de etanolaminas formadas, abstracción hecha de la dietanolamina puesta en juego, es de 50 partes de mono- por 50 partes de trietanolamina.

5 EJEMPLO 4 - En el aparato de reacción, manteni-
do a 15°C., se introducen por hora, de modo continuo,
por una parte, 44 partes de óxido de etileno y, por
otra, 390 partes de solución amoniaca de densidad
0,92, adicionadas de 30 partes de dietanolamina. El
10 producto de la reacción, se retira continuamente. Des-
pués de la eliminación del amoniaco en exceso y del
agua, la composición de etanolaminas formadas es de
37 partes de mono- y 63 partes de trietanolamina. En
este caso, no se encuentra toda la dietanolamina aña-
15 dida; una parte se transforma en trietanolamina, lo
cual explica que se obtenga menos mono- y más trie-
tanolamina que en el ejemplo 2.

EJEMPLO 5 - En el aparato de reacción, manteni-
do a 15°C., se introducen por hora, de modo continuo,
20 por una parte, 44 partes de óxido de etileno y, por
otra, 390 partes de solución amoniaca de densidad
0,92, adicionadas de 20 partes de dietanolamina. El
producto de la reacción, se retira continuamente. Des-
pués de la eliminación del amoniaco en exceso y del
25 agua, la composición de etanolaminas formadas, abstra-
ción hecha de la dietanolamina puesta en juego, es de
40 partes de mono-, 6 partes de di- y 50 partes de
trietanolamina.

 Estos ejemplos indican claramente las ventajas
30 del procedimiento de acuerdo con este invento.

182531



Este procedimiento presenta una flexibilidad y una suavidad de marcha notables; permite, en efecto, la preparación de etanolaminas:

5 1) sin formación de dietanolamina, con producción de proporciones variables de mono- y trietanolamina, en función de la relación molecular amoniaco-óxido puesta en juego:

- para una relación 3/1 : 30% de mono- y 70% de trietanolamina;
- 5/1 : 40% de mono- y 60% de trietanolamina;
- 10 10/1 : 50% de mono- y 50% de trietanolamina;
- 15/1 : 65% de mono- y 35% de trietanolamina.

2) con consumo de dietanolamina, añadiendo una cantidad de dietanolamina en exceso con respecto a la que anula su formación; este exceso se transforma, en el transcurso de la operación, en trietanolamina.

3) con formación de dietanolamina, dosando la cantidad de etanolamina a añadir en función de la cantidad que se desea producir de esta amina.

20 Hecho notable, la cantidad de monoetanolamina formada permanece siempre la que corresponde al equilibrio en función de la relación molecular amoniaco-óxido ya se trabaje, o no, con adiciones previas de dietanolamina.

25 Estas ventajas están asociadas a una puesta en práctica de gran sencillez, dado que se opera en solución acuosa a presión ordinaria, sin acudir a reacciones extrañas, y obteniendo directamente concentraciones aceptables en aminas.

30 Evidentemente, este invento no se limita a los ejemplos anteriores; es aplicable cualquiera que sea

182531



la relación molecular amoniaco-óxido y la concentración de la solución en amoniaco, ya se trabaje a la temperatura indicada o a temperaturas inferiores ó superiores, a presión atmosférica o a presiones más elevadas, de modo continuo o discontinuo.

Los diversos modos de ejecución descritos por medio de los ejemplos anteriores, son igualmente aplicables, en el campo de este invento, a la puesta en juego de óxido de propileno o de óxidos de olefinas para reducir o anular la formación de la amina secundaria. Por óxidos de olefinas superiores, deben entenderse, en esta memoria, los óxidos de olefinas susceptibles de reaccionar con amoniaco.

N O T A

Se reivindican como propios y nuevos para que sean objeto de una Patente de Invención en España, por veinte años, reivindicandose la prioridad de la Patente solicitada en Bélgica en 21 de Marzo de 1947 bajo el nº 366.725, y concedida en 21 de Septiembre de 1.947 bajo el nº 472.019, los puntos siguientes:

1.- Procedimiento de preparación de alcanolaminas, partiendo de óxidos de olefinas y de amoniaco en solución acuosa, caracterizado por añadirse a los reactivos puestos en juego una cantidad de amina secundaria superior a la cantidad que se forma al estado de equilibrio en las condiciones consideradas.

2.- Procedimiento de preparación de etanolaminas partiendo de óxido de etileno y de amoniaco en solución acuosa, según la reivindicación 1, caracterizado porque, para anular la formación de dietanolamina,

132531



se añade a los reactivos puestos en juego una cantidad de esta amina, tal que su concentración media sea proporcional a la concentración media en monoetanolamina.

5 3.- Procedimiento de preparación de etanolaminas partiendo de óxido de etileno y de amoníaco en solución acuosa, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el factor de proporcionalidad entre las concentraciones medias en di- y monoetanolaminas, es la relación de las constantes de velocidad de las reacciones del óxido de etileno sobre la monoetanolamina, por una parte, y con la dietanolamina por otra.

15 4.- Procedimiento de preparación de etanolaminas partiendo de óxido de etileno y de amoníaco en solución acuosa, según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade a los reactivos puestos en juego una cantidad de dietanolamina en exceso, con respecto a la que anula su formación; exceso que se transforma en trietanolamina.

20 5.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ALCANOLAMINAS.

Todo conforme se describe en la memoria que antecede, se ilustra en el plano unido a ella y se reivindica en su Nota.

Esta memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara y una hoja de plano.

Madrid, 20 de Febrero de 1.948

Société Carbochimique, S.A.
P.A.

TAVIRA Y BOTELLA

Fig. 1. 182531

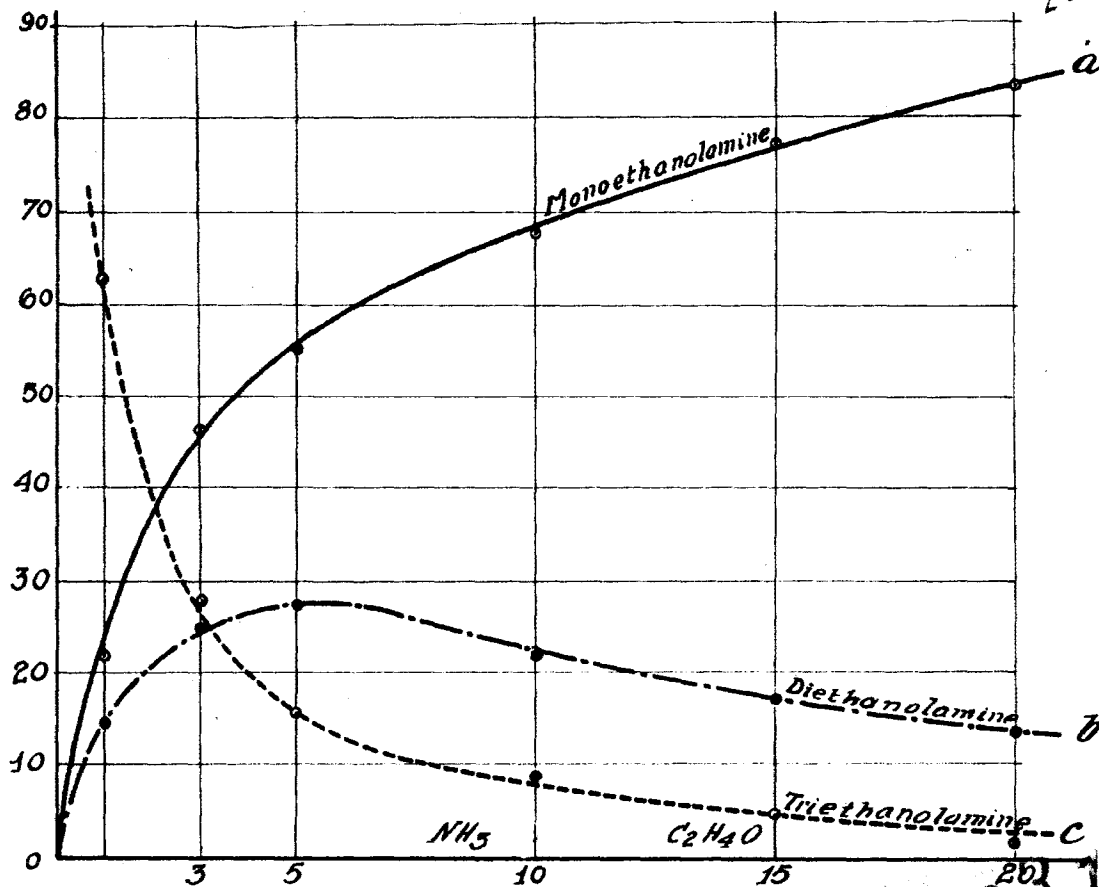
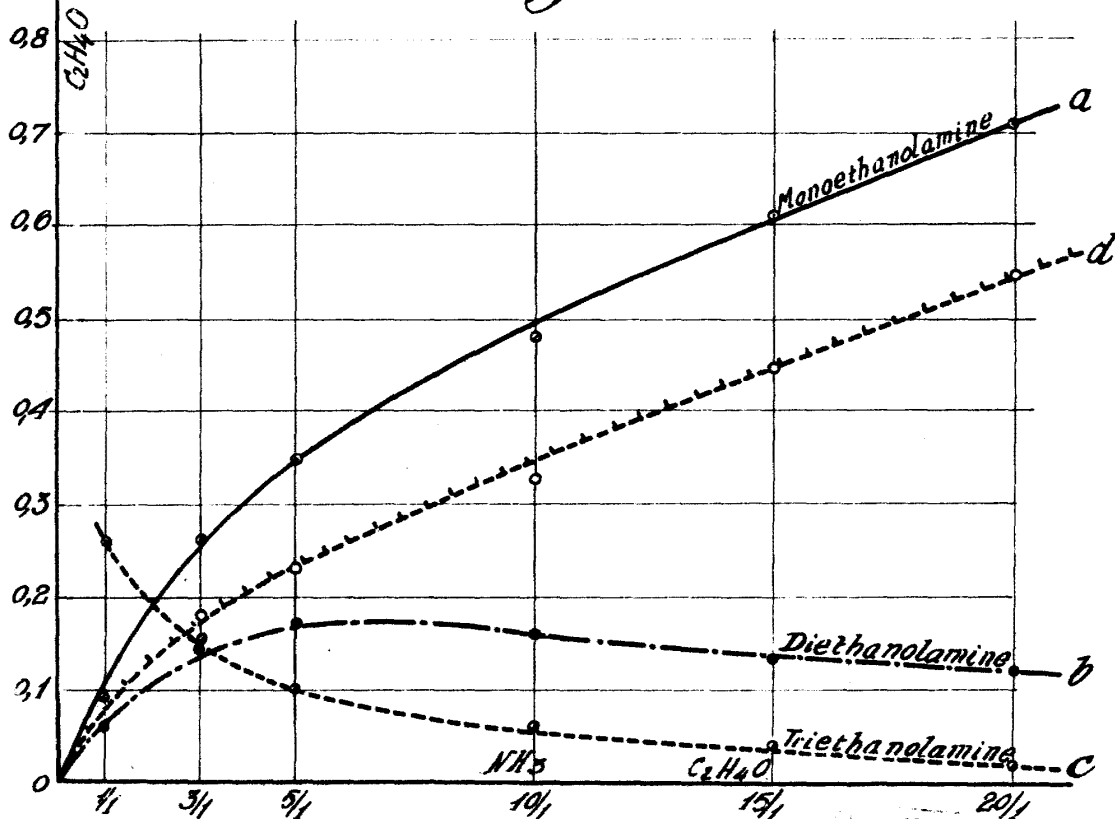


Fig. 2.



[Handwritten signature]