

PATENTE DE INVENCION

Your Case 1029

=====

330845

*Memoria Descriptiva*

*sobre*



"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE  
TRIALQUILAMINAS".

---

*Solicitante:* THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, entidad nor-  
teamericana, residente en 301 East Sixth  
Street, Cincinnati, Ohio, EE.UU. de América.

---

Este invento se refiere a un procedimiento  
para preparar aminos terciarios por aminación  
de alquilbromuros.

5. Una consecuencia del empleo creciente de  
óxidos de amina como detergentes sintéticos en



la industria de detergentes, ha sido la necesidad de hallar un método perfeccionado para preparar un producto de amina terciaria oxidable relativamente puro.

- Se obtiene una importante fuente de alquilhaluros por medio de una reacción entre materias primas alfa olefinas y un halogeno o un haluro. Las  $\alpha$ -olefinas se convierten, por medio, de esta reacción, en los dos alquilhaluros primarios, por ejemplo, 1-bromoalcano y secundario o haluro interno, por ejemplo, 2-bromoalcano. Se puede convertir en un 90 a un 95% de una materia prima  $\alpha$ -olefinas esencialmente de cadena lineal en alquilhaluros primarios de cadena lineal, por ejemplo, alquilbromuros, con procedimientos de adición de radicales libres. Las materias primas  $\alpha$ -olefinas, también contienen pequeñas cantidades de olefinas de cadena ramificada. Estas olefinas de cadena ramificada se convierten en alquilbromuros de cadena ramificada por medio de una reacción radical libre de bromación. Además, el producto de la reacción tendrá cantidades pequeñas de bromuros internos, es decir, cerca de un 5%.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Los procedimientos para aminar mezclas de alquilbromuros del tipo que se acaba de describir, presentaban varios problemas, uno de los más serios era que se formaban, junto con las deseadas composiciones de amina, cantidades esenciales de composiciones de amonio cuaternario. Las composiciones de amonio cuaternario, representan impurezas en el producto final cuando se va a emplear en la preparación de detergentes, por ejemplo, el óxido de amina.
- 25.
- 30.



La formación de composiciones de amonio cuaternario es costosa y sin embargo estas composiciones resultan componentes inertes en el detergente sintético de óxido de amina. Se puede apreciar fácilmente que la formación de estas composiciones de amonio cuaternario es indeseable y se debería evitar si fuera posible. En algunos casos, cuando el nivel cuaternario se hace demasiado grande en la práctica de procedimientos conocidos, el formulista no tiene otra alternativa que separar las composiciones de amonio cuaternario de las aminas terciarias con gastos considerables. Además, se ha comprobado que los bromuros de cadena ramificada y los bromuros secundarios requieren un tiempo de reacción excesivamente largo para reaccionar por completo con las diversas dialquilaminas durante una reacción de aminación a temperaturas más bajas en las que los alquilbromuros primarios reaccionan rápidamente. Si se utilizan temperaturas más altas para acortar el tiempo de reacción, se forman composiciones de amoniaco indeseadas. La regeneración de las olefinas, a partir de los alquilbromuros secundarios, es también con frecuencia un problema.

En consecuencia, un objeto primordial de este invento es el de proporcionar un procedimiento para preparar aminas terciarias, esto es, trialquilaminas, por aminación de alquilbromuros que contienen una gran proporción de alquilbromuros primarios y una proporción menor de cadena ramificada y bromuros secundarios, cuyo procedimiento reduce o elimina problemas de ordinario relacionados con tal aminación.



- Otro objeto de este invento es el de proporcionar un procedimiento para preparar aminas terciarias que sea rápido y continuo y que dé como resultado una regeneración mínima de la formación de ole finas y de composiciones de amonio cuaternario.
5. Otro objeto de este invento es el de proporcionar un procedimiento que como se describe antes, asegure la realización esencial de la reacción.
- Otras finalidades adicionales y el alcance completo de las aplicaciones del presente invento resultarán evidentes por la detallada descripción que se da a continuación. Deberá comprenderse sin embargo que la descripción detallada y los ejemplos específicos, a la vez que indican modalidades preferentes de este invento, sólo se exponen a modo de ilustración ya que resultarán aparentes varios cambios y modificaciones para los expertos en la materia que caen dentro del espíritu y el alcance de este invento.
10. Ya se ha indicado que las finalidades mencionadas de este invento para preparar una trialqui lamina se llevan a cabo por un procedimiento que comprende las etapas de:
15. 1º) Preparar una mezcla para reacción que contiene un alquilbromuro, cuyo alquilbromuro se haya compuesto por una gran proporción de alquilbromuros primarios de cadena lineal y una pequeña proporción de alquilbromuros primarios de cadena ramificada y secundarios de cadena lineal en los que el grupo alquil de dichos alquilbromuros contiene de
20. 25. 30.

1 SEP



- 10 a 20 átomos de carbono; y una solución de dialquilamina y agua que comprende una dialquilamina en la que los grupos alquil contiene de 1 a 3 átomos de carbono, aproximadamente; conteniendo dicha solución de dialquilamina y agua de un 5% a un 20% de agua, en peso; siendo la proporción molar de dicha dialquilamina con respecto al citado alquibromuro, de la referida mezcla para reacción superior a aproximadamente 8:1;
- 5.
10.                   2º) hacer reaccionar dicho alquibromuro con la citada dialquilamina por espacio de unos 2 a unos 7 minutos a una temperatura del orden de unos 37,6ºC a unos 87,7ºC y bajo una presión suficiente para mantener dicha dialquilamina en estado líquido con el fin de que forme un producto de reacción;
15.                   3º) calentar después dicho producto de la reacción a una temperatura de reacción del orden de unos 135,0ºC a unos 190,5ºC por espacio de unos 4,5 a unos 12 minutos y bajo una presión suficiente para mantener la dialquilamina en estado líquido.
20.                   La figura 1 y figura 2, son planos que muestran las escalas de temperatura y tiempo características de la reacción de aminación del presente invento.
25.                   En la primera etapa de este invento, se prepara una mezcla de reacción que comprende un alquibromuro, una dialquilamina y agua.
- La materia prima del alquibromuro contiene principalmente una mezcla de alquibromuros primarios y secundarios de cadena lineal y cadena ramifi
- 30.



5. cada. Con mucho, la mayor proporción de la materia prima del alquilbromuro, la forman alquilbromuros primarios de cadena lineal que alcanzan hasta un 90% a un 95% en peso de la materia prima del alquilbromuro. Puede hallarse también presente en la materia prima del alquilbromuro una cantidad muy pequeña de un alquilbromuro interno de cadena ramificada, esto es, menos del 3% en peso, que es o bien un alquilbromuro secundario o bien terciario.
10. Un descubrimiento de importancia del presente invento, es el que los alquilbromuros secundarios de cadena lineal y los alquilbromuros primarios de cadena ramificada que contienen una proporción pequeña de la materia prima del alquilbromuro
15. tienen coeficientes de reacción comparables en la nueva reacción de aminación. Así, por ejemplo, se ha descubierto que una composición tal como 2-bromodecano se comporte más bien como un 1-bromo-2-etildecano que como 1-bromodecano. en la mezcla de reacción que aquí se describe.
20. Es esta característica la que, en parte, condujo al descubrimiento inesperado de que una reacción de aminación requería una escala de tiempo y temperatura que representasen un punto de partida importante de las escalas de tiempo y temperatura de anteriores reacciones de aminación artificiales. Las
25. figuras 1 y 2 ilustran esas escalas de tiempo y temperatura que caracterizan los típicos procesos continuos y en tandas que se realizaron según el presente invento. Se cree que los planos son explicativos
- 30.



- por sí mismos, pero se puede observar que cada plano muestra dos niveles de temperatura, siendo el primero considerablemente más bajo que el segundo. En la primera curva relativamente baja, representa la temperatura que prevaleció durante la primera etapa de la reacción y la segunda curva de temperatura elevada, representa la de la segunda etapa de la reacción. En ambas figuras 1 y 2 existe una aguda línea inclinada que indica el final de una primera típica etapa de la reacción y el comienzo de una segunda típica etapa. Los límites y relaciones tanto en tiempo como en temperatura son de vital importancia y, aunque ya que han mencionado antes, se describen con más detalle, más adelante.
- 5.
- 10.
15. Además de los alquilbromuros anteriormente mencionados de manera detallada, que comprenden la materia prima del alquilbromuro, también pueden hallarse presentes cantidades menores de parafinas,  $\alpha$ -olefinas sin reaccionar y similares a un nivel de aproximadamente un 5% en peso del alquilbromuro sin causar efectos adversos. Las  $\alpha$ -olefinas así como las parafinas resultan de manera esencial inertes durante el proceso y no interfieren en la reacción.
- 20.
25. El grupo alquil del reactivo del alquilbromuro de la mezcla de reacción inicial, puede contener de 10 a 20 átomos de carbono. Se pueden utilizar estos alquilbromuros de varias longitudes de cadena de manera individual por sí mismos o combinándolos entre sí en cualquier proporción.
- 30.



- Los siguientes son ejemplos específicos de alquilbromuros primarios de cadena lineal convenientes: 1-bromodecano, 1-bromoundecano, 1-bromododecano, 1-bromotridecano, 1-bromotetradecano, 5. 1-bromopentadecano, 1-bromohexadecano, 1-bromohexadecano, 1-bromooctadecano, 1-bromononadecano, y 1-bromoeicosano. En los ejemplos específicos de alquilbromuros primarios de cadena ramificada que acompañan a tales bromuros primarios como los que 10. se usan en este invento están: 1-bromo-2-etildecano, 1-bromo-2-butiloctano, 1-bromo-2-etildodecano, 1-bromo-2-butildodecano, 1-bromo-2-hexiloctano, 1-bromo-2-etiltetradecano, 1-bromo-2-butildecano y 1-bromo-2-hexildecano. Son ejemplos de bromuros espe- 15. cíficos internos o secundarios que acompañan a tales bromuros primarios como los que se utilizan en el proceso de este invento: 2-bromodecano, 2-bromoundecano, 2-bromododecano, 3-bromotridecano, 4-bromotetradecano, 5-bromopentadecano, 2-bromohexadecano, 2-bromoheptadecano, 2-bromo-3-bromoexadecano. 20. La colocación del grupo bromo, puede estar en cualquiera de los carbonos de la cadena alifática. Además, las moléculas pueden contener más de un átomo de bromo.
25. Como se menciona antes, se puede preparar la materia prima del alquilbromuro en el procedimiento de aminación de este invento, por medio de la reacción de bromuros de hidrógeno con hidrocarburos sin saturar, por ejemplo,  $\alpha$ -olefinas. De ma- 30. nera corriente, si se trata de una olefina asimé-



5. trica con bromuro de hidrógeno, el hidrógeno y el bromuro se suman cruzándose con el doble enlace carbono-carbono; adhiriéndose el hidrógeno al átomo de carbono que lleva el mayor número de átomos de hidrógeno y el ión bromuro se adhiere al átomo de carbono que lleva el menor número de átomos de hidrógeno. Esta clase de adición se denomina adición normal o adición de Markownikoff, siendo el producto de la misma un bromuro secundario.
10. Como se manifiesta anteriormente, el alquilbromuro que se utilice en este invento, debe contener un bromuro primario como ingrediente primordial, por ejemplo, del 90% al 95% en peso. Los bromuros primarios se forman por medio de un proceso de adición denominado de manera variable como adición anormal, anti-Markownikoff o de radical libre.
15. Se conocen varios métodos por los cuales se puede efectuar la adición de radical libre. Se pueden utilizar varios activadores de radicales libres, tales como los peróxidos, por ejemplo, peróxido de hidrógeno o acetil peróxido, así como las composiciones que tienden a formar peróxidos cuando entran en contacto con composiciones sin saturar, tales como el oxígeno, el aire o el ozono, con bromuro de hidrógeno y una  $\alpha$ -olefina para realizar la adición de radical libre o anti-Markownikoff. Se sabe también que se pueden utilizar los rayos ultravioleta para activar o catalizar la adición anormal entre bromuro de hidrógeno y composiciones
- 20.
- 25.
- 30.



- orgánicas sin saturar. Es posible producir alquilbromuros para su uso en este invento que contenga una mayor proporción de alquilbromuros primarios de cadena lineal y una menor cantidad de alquilbromuros secundarios de cadena lineal y alquilbromuros primarios de cadena ramificada, por medio de tales procedimientos así como por procedimientos que se describen en solicitudes de manera común denominadas copendientes de Adrian Kessler, Número de Serie 333.575, y de Glen Wyness et al, Número de Serie 333.576.
- 5.
- 10.

- Las dialquilaminas líquidas que se emplean en este procedimiento tienen grupos alquil que contienen de 1 a 3 átomos de carbono. Los dos grupos alquil de la molécula de amina, pueden estar formados por el mismo o diferente número de átomos de carbono dentro del orden especificado. Pueden utilizarse las diversas aminas, tales como las que se indican a continuación por sí mismas o combinándolas entre sí en cualquier cantidad con tal de que permanezcan las proporciones molares esenciales que se mencionaron antes.
- 15.
- 20.

- Los siguientes son ejemplos específicos de dialquilaminas apropiadas para su uso en este invento: dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, etiletilamina, metilpropilamina y etilpropilamina. La dialquilamina que se prefiere para este invento es la dimetilamina.
- 25.

- El cuadro siguiente ilustra varias de las propiedades físicas de las dialquilaminas que son
- 30.



de interés en este invento.

TABLA I

PROPIEDADES FISICAS DE LAS DIALQUILAMINAS

	<u>Dimetilamina</u>	<u>Dietilamina</u>	<u>Dipropilamina</u>	
	Peso molecular	45,8	73,14	101,19
5.	Temperatura de fusión	-60,5°C	-14,4°C	-4,1°C
	Temperatura de ebullición	7,4°C	55,6°C	110,5°C
	Densidad gms/ml.	0,6804	0,7108	0,7384
10.	Solubilidad en agua gms/100 ml.	muy soluble	soluble	soluble

Como se puede ver en el cuadro anterior, algunas de las dialquilaminas no pueden hallarse en estado líquido a temperaturas y presiones corrientes. Otras se volatilizarían a las temperaturas empleadas en este invento a menos que se efectue la reacción bajo presión suficiente para impedir dicha volatilización. También se observa en el cuadro anterior que esta presión puede variar según la amina que se utilice en el procedimiento. Cuando en este procedimiento se utiliza dipropilamina, se estima que una presión tan baja como 5,27303 kg/cm<sup>2</sup>. es suficiente para mantenerla en estado líquido. De modo correspondiente se debe emplear en este invento una presión más alta de unos 24,6085 kg/cm<sup>2</sup>. para mantener la dimetilamina en estado líquido. Sólo se controla el límite más alto de presión por la fuerza del recipiente de reacción y por la cantidad de presión que se puede aplicar economicamente. Sin embargo las presiones de más de 210,93 kg/cm<sup>2</sup>. no son comercialmente



5. factibles y se puede considerar esto como el límite superior. Cuando se prefiere el uso de la dimetilamina, la presión preferible durante el sistema de reacción se mantiene dentro del orden de unos 24,6085 kg/cm<sup>2</sup>. a unos 84,372 kg/cm<sup>2</sup>. Se deben mantener estas presiones durante el proceso completo para evitar la volatilización de las dialquilaminas.

10. Se ha comprobado en este procedimiento que resulta ventajoso el uso de un exceso molar de dialquilamina líquida para que reaccione con el citado alquibromuro con el fin de que reduzca la formación de composiciones de amonio cuaternario así como que asegure la casi completa reacción del alquibromuro. Se ha comprobado que las relaciones molares entre dialquilamina y alquibromuro mayores de 15. unos 8:1 resultan satisfactorias en este invento. En este invento se reduce con eficacia la formación de composiciones cuaternarias y la reacción resulta esencialmente completa en cualquier promedio molar que exceda de unos 8:1. Se controla principalmente el límite superior del exceso molar por el tamaño del reactor y por la producción deseada de la amina terciaria. Pero en una modalidad preferida de 20. este invento, se ha utilizado una proporción molar de desde 12:1 hasta 18:1. 25.

30. Se añade agua a la mezcla de reacción como un ingrediente esencial en proporciones críticas. La adición de agua sirve de medio útil para aumentar el coeficiente de reacción del proceso de aminación. Pero, si se añade agua en exceso a la



dialquilamina y al alquibromuro, se formarán dos fases, una fase orgánica y otra fase acuosa. Tal sistema de dos fases activa de manera esencial la formación de composiciones de amonio cuaternario y es, por lo tanto, necesario evitarlo. Según el

5. proceso del presente invento, se utiliza de un 5% a una 20% de agua, en peso, de la solución de dialquilamina y agua. Sin embargo, en ningún caso debe añadirse agua a la mezcla de reacción en tales cantidades que formen dos fases como se indica anterior

10. mente. En una modalidad preferida de este invento, el agua contiene de un 8% a un 15% en peso de la solución de dialquilamina y agua.

En una modalidad preferente del presente invento se introduce agua a la mezcla de reacción, en

15. forma de una solución de dialquilamina y agua. Las dialquilaminas son, en su mayor parte, solubles en agua, mientras que los alquibromuros no lo son. Como otra modalidad satisfactoria, se pueden mezclar por separado en una bomba de mezcla cada uno de los

20. componentes esenciales de la reacción, esto es, alquilbromuro, dialquilamina y agua. La reacción se efectúa según el método previsto en el presente invento con tal que se aporte la mezcla suficiente y con tal que

25. la dialquilamina y el alquibromuro se hallen presentes en las cantidades que se requieren.

Después se calienta la mezcla de reacción preparada según la manera descrita antes con el fin de iniciar la reacción entre el alquibromuro y la

30. dialquilamina. Es esta una reacción en extremo



5. exotérmica y debe tomarse este factor en consideración para la cantidad de calor que se aplique al sistema de reacción. Realmente, en esta etapa de la reacción es el alquilbromuro primario de cadena lineal el que principalmente reacciona con la dialquilamina para formar la amina terciaria que se desea. Esto se debe a que la temperatura se mantiene en un nivel del orden de unos 37,6°C a unos 87,7°C y a esta temperatura el coeficiente de reacción del alquilbromuro primario de cadena lineal es de modo considerable más rápido que el de cualquiera de los componentes alquilbromuros menores anteriormente mencionados. Comenzando con el calor inicial de la temperatura ambiente, por ejemplo, de unos 10. 21,1°C a unos 26,7°C, esta primera etapa de la reacción, tarda de unos 2 a unos 7 minutos. En una 15. modalidad preferente se lleva a cabo la reacción a una temperatura del orden de unos 48,9°C a unos 76,7°C durante un periodo de unos 3 a unos 5 minutos, sin contar el tiempo que se necesita para calentarla a este nivel de temperatura.

20. Como se indicó anteriormente, la reacción entre el alquilbromuro y la dialquilamina, resulta en extremo exotérmica. Por lo tanto, puede que sea necesario proveer el sistema de reacción con un cambiador de calor con el fin de que ayude a mantener la temperatura de reacción dentro del ancho margen de 25. 37,6°C a 87,7°C y con preferencia en el escogido orden de 48,9°C a unos 76,7°C.

30. Deben tomarse rígidas precauciones para



evitar que se alcancen temperaturas más altas. Las temperaturas más altas, por ejemplo, de los 87,7°C inician la formación de composiciones de amonio cuaternario indeseables y quizás también tienden a causar la formación de carbonizaciones debido al recalentamiento local del reactor. La temperatura media en esta etapa inicial de la reacción durante el periodo de 2 a 7 minutos es de unos 62,8°C. Dentro de este periodo de tiempo, por ejemplo, un máximo de 7 minutos bajo la presión y temperatura prescrita (véase a continuación), la reacción llega a completarse de un 90% a un 95%. Este porcentaje de completación, está en relación con la cantidad de alquilbromuros primarios de cada cadena lineal que se hallan presentes como componente primordial.

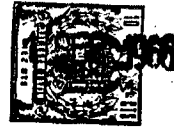
Como se menciona anteriormente, uno de los principales requisitos del presente sistema de reacción es mantener la presión suficiente, dentro del sistema, para que la dialquilamina se conserve reactiva en su estado líquido. Como se indica antes, estas presiones pueden variar desde un mínimo de unos 5,27303 kg/cm<sup>2</sup>. hasta cualquier máximo comercialmente factible. Los mejores límites de presión para la dialquilamina escogida, esto es, la dimetilamina, se hallen entre 24,6085 kg/cm<sup>2</sup>. a 84,372 kg/cm<sup>2</sup>.

Se ha comprobado que bajo las condiciones expuestas antes para la reacción inicial, el producto de reacción de la misma, contiene una mayor



proporción de trialquilaminas debido a la prácticamente completa conversión del alquilbromuro primario de cadena lineal en la buscada amina terciaria. El resto del producto de reacción se compone de los alquilbromuros secundarios de cadena lineal no reaccionados, los alquilbromuros primarios de cadena ramificada, dialquilamina y agua. Con objeto de completar la reacción, se calienta rápidamente el producto de reacción desde la temperatura de reacción inicial baja, hasta una temperatura de 139,0°C a 190,5°C y se mantiene así durante un periodo de 4,5 a 12 minutos. La temperatura preferible para esta fase de alta temperatura de la reacción debe ser de 148,9°C a 176,7°C, y debe durar de 5 a 9 minutos. Se ha comprobado que si se practica el invento de esta forma, el producto final de reacción sólo contiene cantidades sin importancia de las composiciones de amonio cuaternario indeseables. Además, se consigue aún otra ventaja principal inesperada, consistente en que la cantidad de olefina regenerada se mantiene en un mínimo absoluto.

Como detalle importante, el intervalo que media entre la realización de la primera reacción de temperatura baja y el comienzo de la etapa de la reacción de temperatura alta, debe ser tan breve como sea posible, No se consigue ventaja alguna interrumpiendo la reacción en este punto. No es necesario que haya demora entre estas etapas en un procedimiento continuo, por ejemplo, pasado el producto



- de reacción directamente de una etapa a la segunda. Se puede proporcionar la elevada temperatura necesaria para la segunda etapa por cualquier medio tal como un cambiador de calor, o un calentador de agua o camisa de vapor. La modalidad preferida en un procedimiento continuo es un cambiador de calor, y en un sistema de reacción por tandas se puede rodear al recipiente reactor de una calefacción de agua caliente o camisa de vapor.
- 5.
10. Al terminar la segunda etapa de reacción de temperatura elevada, el producto de reacción contiene principalmente una amina terciaria buscada, por ejemplo, en la proporción de un 98% a un 99%. Se puede oxidar directamente este producto de
15. reacción para que produzca una excelente composición detergente de óxido de amina altamente eficaz. Debe observarse que si se emplean temperaturas del orden de 148,9°C a 176,7°C en un sistema de reacción de aminas de etapa sencilla, el producto de reacción resultará seriamente adulterado
20. por la presencia de olefinas regeneradas, de composiciones de amonio cuaternario, así como de otros subproductos indeseados. Además si se lleva a cabo la reacción de aminas dentro de una etapa sencilla
25. de temperatura baja, la reacción tardará un tiempo excesivamente largo e incluso entonces estará sujeta a algunas de las desventajas que suceden en una reacción sencilla de elevada temperatura. El producto de reacción de la etapa de
30. reacción de temperatura elevada, contiene los



- siguientes productos de reacción. El ingrediente principal, por supuesto, es la amina terciaria buscada. Como se añade dialquilamina reactiva en gran exceso molar descrito antes, todavía queda
5. dialquilamina sin reaccionar. Se forma bromuro de hidrógeno como un subproducto durante la reacción entre el alquilbromuro y la dialquilamina. El bromuro de hidrógeno forma una sal con el exceso de dialquilamina de la amina y se halla presente en es
10. ta forma. Además de estos productos de reacción pueden hallarse presentes en cantidades variables pero siempre pequeñas de alquilbromuro sin reaccionar, olefinas regeneradas y olefinas ramificadas de vinilideno.
15. Se puede lleva a cabo la separación del producto de reacción de la amina terciaria buscada de cualquiera de las maneras ideadas. Aunque no es una etapa esencial del presente invento, la recuperación de la amina terciaria se lleva generalmente a cabo añadiendo un ligero exceso de hidróxido de sodio al producto de reacción final. Esto da como resultado una solución de salmuera que se introduce después de una columna de destilación, dónde se separa la dialquilamina. Puede reciclarse
20. a la primera etapa de la reacción la dialquilamina destilada.
25. Se deja que el resto del producto de reacción, permanezca bajo presión por cierto periodo de tiempo. Gradualmente aparecen dos fases: la
30. fase inferior que es principalmente trialquilamina



5. y la fase superior que es principalmente bromuro sódico y agua. Se separan fácilmente estas dos fases, se recupera el bromuro sódico y se desecha el agua. Se destila la fase que contiene las aminas terciarias y el destilado es la trialkilamina de color transparente como el agua.

10. Es deseable que durante el sistema de reacción se produzca una buena mezcla de los reactivos y de la mezcla de reacción. Esto es realmente importante en la reacción inicial de baja temperatura, pero también es de desear que se produzca en la segunda reacción o de temperatura alta.

15. Se puede realizar el procedimiento de este invento por cualquiera de los dos procedimientos, el discontinuo o el continuo, sin embargo, en ambos casos, el recipiente de reacción que se utilice debe ser capaz de soportar las presiones relativamente altas y de efectuar una reacción de temperatura de dos etapas como la que se describe anteriormente. Además el recipiente de reacción del procedimiento discontinuo, debe hallarse equipado de un dispositivo de agitación con el fin de efectuar una buena mezcla que, como antes se menciona, resulta deseable. Los recipientes de reacción apropiados para la realización de este invento se describen de manera general en el "Chemical Engineer's Handbook" (Manual de Ingeniería Química), de Perry, 3ª edición, 1.950, páginas 1256-1258.

30. Se proporcionan los siguientes ejemplos para mejor explicar e ilustrar este invento. En



cualquier caso no tienen la intención de limitar su alcance.

### EJEMPLO I

5. El recipiente de reacción que se utilizó en este ejemplo para el procedimiento anteriormente reseñado fue un reactor tubular. El componente principal del reactor, era un tubo de escala 80  
10. acero inoxidable de un diámetro interno nominal de 19,05 mm. que tenía 152,4 m. de largo. Se aportó un cambiador de calor que permitió el calentamiento gradual de los componentes de la reacción en los primeros 30,48 m. del reactor. Otro cambiador de calor estaba situado a los 60,96 m. de la entrada del reactor. Este cambiador de calor permitió el  
15. calentamiento rápido de los componentes de la reacción y de los productos. Se aisló el sistema entero para evitar pérdidas importantes de calor.

20. Se introdujo agua midiéndola continuamente en la corriente de la dialquilamina, para que se formase una solución de dimetilamina y agua que contenía el 15% en peso de agua. Después se introdujo midiéndola la mezcla de dimetilamina y agua en la corriente de un alquilbromuro a una proporción  
25. molar entre la dimetilamina y el alquilbromuro de 17,8:1. El alquilbromuro contenía el 88,8% en peso de los alquilbromuros primarios de cadena lineal, esto es, 57,6% de 1-bromo-dodecano, 22,3% de 1-bromo-tetradecano y 8,9% de 1-bromo-hexadecano; 3,5% de alquilbromuros primarios de cadena ramificada, 5%  
30. de alquilbromuros secundarios de cadena lineal,



1,7% de parafinas y 1,0% de olefinas. La longitud de la cadena de los grupos alquil en el alquilbromuro reactivo era una mezcla de 12, 14 y 16 átomos de carbono.

5. Se introdujo esta mezcla en el reactor tubular descrito anteriormente y se calentó hasta que la temperatura alcanzó los 81,1°C. La mezcla de reacción estuvo a una temperatura del orden de 37,6°C a unos 81,1°C durante unos 2,7 minutos. Se mantuvo a 81,1°C durante 1,6 minutos. En este punto, se elevó bruscamente la temperatura de la mezcla a 151,6°C y se mantuvo así durante 4,8 minutos después de los cuales se redujo la temperatura nuevamente a la temperatura ambiente.

10. Se aplicó una presión de unos 70,31 kg/cm<sup>2</sup>. al sistema de reacción durante toda la reacción con el fin de mantener los componentes en estado líquido. Se efectuó una agitación suave a través del reactor tubular.

15. El producto de alquildimetilamina de la amina terciaria buscada, estaba en más del 95% basado en flujo de alimentación del alquilbromuro. El producto de impurezas de bromuro de dialquilmetilamonio fue sólo del 0,17% en peso del producto de reacción total.

#### EJEMPLO II

20. En este ejemplo se utilizó un recipiente de reacción similar al descrito en el ejemplo I.

25. Se introdujo de manera continua,

30.



5. midiéndola, agua en la corriente de una dimetila-  
mina con el fin de formar una solución de diameti-  
lamina y agua que contenía un 13% en peso de agua.  
Después se introdujo midiéndola la mezcla de dime-  
tilamina y agua en una corriente de alquilbromuro  
en una proporción molar entre la dimetilamina y el  
alquilbromuro de 13:1. El alquilbromuro tenía la  
misma distribución longitudinal que en el ejemplo I  
y contenía el 88,8% en peso de alquilbromuros pri-  
marios de cadena lineal, es decir, 57,6% de 1-bro-  
mododecano, 22,3% de 1-bromotetradecano y 8,9% de  
1-bromohexadecano, el 5% de alquilbromuros secunda-  
rios de cadena lineal, el 3,5% de alquilbromuros  
primarios de cadena ramificada, el 1,7 de parafina-  
s y el 1,0 de  $\alpha$ -olefinas.

10. Se introdujo esta mezcla en el ya mencio-  
nado reactor tubular. Durante los 3,2 primeros minu-  
tos se elevó gradualmente la temperatura de 26,7°C  
hasta 81,1°C. La temperatura estuvo en el orden de  
37,6°C a 81,1°C durante 2,7 minutos. En este punto,  
se elevó bruscamente la temperatura a 163,3°C y se  
mantuvo así durante 4,8 minutos, después de los cua-  
les se redujo la temperatura a la temperatura am-  
biente.

15. El producto de impureza de bromuro de  
dialquilometilamonio, fue sólo del 0,13% en peso  
del producto de reacción total. El producto de la  
alquildimetilamina buscada excedió del 95,5% basado  
en el flujo de alimentación del alquilbromuro.

20. EJEMPLO III



Se utilizó el reactor descrito en el ejemplo I para las siguientes etapas.

5. Se preparó en todas las etapas siguientes una mezcla de alquibromuro, dialquilamina y agua. En todas las etapas el alquibromuro contenía el 93,2% en peso de alquibromuros primarios de cadena lineal, es decir, 57,2% de 1-bromododecano, 22,3% de 1-bromotetradecano y 8,9% de 1-bromohexadecano, 3,5% de alquibromuros primarios de cadena ramificada, 5% de alquibromuros secundarios, 1,7% de parafinas y 1,0% de  $\alpha$ -olefinas.

10. Se introdujo esta mezcla en el reactor tubular ya descrito, Se elevó gradualmente la temperatura de 26,7°C a 81,1°C durante los 3,2 primeros minutos. En este punto, se elevó bruscamente la temperatura a 163,3°C y se mantuvo así durante 4,8 minutos, después de los cuales la temperatura se redujo a la temperatura ambiente.

15. El producto de bromuro de dialquildimetilamonio fue sólo del 0,13% en peso del producto de reacción total. El producto de alquildimetilamina excedió del 95,5% basado en flujo de alimentación del alquibromuro.

#### EJEMPLO IV

20. Se utilizó un reactor como el descrito en el ejemplo I para las etapas siguientes.

25. En todas las etapas siguientes, se preparó una mezcla de alquibromuro, dimetilamina y agua, siendo el grupo alquil una mezcla de  $C_{10}$  a  $C_{12}$  átomos de carbono, de preferencia  $C_{12}$  a  $C_{16}$ . En todas
- 30.

5. las etapas el alquibromuro contenía el 93,2% en peso de alquibromuros primarios de cadena lineal, el 2,5% de alquibromuros primarios de cadena ramificada, el 3% de alquibromuros secundarios, el 1,2% de parafinas y el 0,1% de  $\alpha$ -olefinas. En este ejemplo se siguió el procedimiento del ejemplo I. Los resultados de las cuatro etapas se indican a continuación:

TABLA I

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4
10. 1. Porcentaje de agua en la solución de dimetilamina y agua.	12	14	12	15
2. Proporción molar entre dimetilamina y alquibromuro.	12:1	12,5:1	13,5:1	12,5:1
3. Temperatura durante los primeros 3,2 minutos (^)				
A. Principio	26,7°C	26,7°C	26,7°C	26,7°C
B. Fin	87,7°C	87,7°C	78,3°C	82,2°C
4. Temperatura durante los últimos 4,8 minutos	171,1°C	171,1°C	171,1°C	171,1°C
5. Porcentaje de impureza de bromuro dialquildimetil amoniaco en peso del producto de reacción.	0,21%	0,40%	0,52%	0,19%

(^) Se tardan unos 0,5 minutos para pasar de la temperatura ambiente a los 37,6°C.



Las temperaturas del 3 del cuadro anterior, forman parte de la reacción inicial de los procedimientos descritos a continuación. Las temperaturas que se indican en 4 son características de la segunda etapa del procedimiento. Los resultados obtenidos fueron excelentes en todos los casos. Como se puede ver en el cuadro 1, la producción más alta de bromuro de dialquildimetilamonio fué del 0,52%. Más del 95% del producto de reacción resultó ser las trialquilaminas buscadas en todos los casos.

#### EJEMPLO V

El recipiente de reacción utilizado en este ejemplo, fué un recipiente de reacción discontinuo de 3,78 litros, capaz de soportar una presión de hasta 70,307<sup>2</sup> kg/cm<sup>2</sup>. Este recipiente de reacción estaba provisto de un dispositivo de agitación y un termómetro.

Se colocaron en el reactor las soluciones de dimetilamina y agua que contenían los porcentajes indicados en el cuadro 2 y se calentaron a las temperaturas que se citan en el mismo cuadro. El alquilbromuro (siendo el grupo alquil una mezcla de C<sub>10</sub> a C<sub>18</sub> átomos de carbono, de preferencia C<sub>12</sub> a C<sub>16</sub>), que contenía el 93,2% en peso de alquilbromuros primarios de cadena lineal, el 2,5% de alquilbromuros primarios de cadena ramificada, el 3% de alquilbromuros secundarios, el 1,2% de parafinas y el 0,1% de  $\alpha$ -olefinas, se calentó fuera del reactor y se inyectó en el reactor de tandas en la proporción



5.

molar entre dimetilamina y alquilbromuro que a continuación se indica. Se permitió que la reacción prosiguiera bajo condiciones adiabáticas bajo las cuales se estabilizó la temperatura de los reactivos. Después se elevó la temperatura a 148,9°C durante 9 minutos.

TABLA 2

	<u>Etapa 1</u>	<u>Etapa 2</u>	<u>Etapa 3</u>
1. Porcentaje de agua en una solución de dimetilamina y agua.	10	10	10
2. Proporción molar entre dimetilamina y alquilbromuro.	9,0:1	16,9:1	16,7:1
3. Temperatura al comienzo de la reacción °C	40,0	40,0	65,6
4. Tiempo, en minutos, antes de elevarse la temperatura.	5	5	3
5. Tiempo en minutos a 148,9°C	9	9	9
6. Porcentaje de bromuro de dialquildimetilamonio en peso del producto de reacción	0,40%	0,10%	0,15%

Como se puede ver en el cuadro anterior, el porcentaje de bromuro de dialquildimetilamonio fué en todos los casos menor del 0,40%. Más del 95% del producto de reacción era trialquilamina.

En los ejemplos anteriores, se pueden sustituir otros de los alquilbromuros y dialquilaminas, por ejemplo, dietilamina, por lo que se han



5. mencionado de manera específica, en las relaciones respectivas ya citadas anteriormente. Además se pueden variar las cantidades de cada componente dentro de los límites marcados en la disertación anterior. De la misma manera, se puede variar el tiempo de permanencia en el reactor dentro de los límites anteriormente fijados.

10. Se ha presentado la descripción de este invento para explicar ciertas modalidades experimentales y preferentes, pero no con la intención de delimitar el invento ya que para los expertos en la materia, resultarán obvias las variaciones y modificaciones del mismo, todas las cuales caen dentro del espíritu y el alcance de este invento.

15. - NOTA -

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en EE.UU. de América bajo el número 484.172 de 1 de Septiembre de 1.965 acogiéndose, por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TRIALQUILAMINAS"; caracterizándose por lo siguiente:

25.

30.



- 1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la preparación de trialquilaminas caracterizado porque comprende preparar una mezcla para reacción que contiene un alquilbromuro, cuyo alquilbromuro se halla compuesto en su mayor parte de alquilbromuros primarios de cadena lineal y en menor proporción de alquilbromuros primarios de cadena ramificada y secundarios de cadena lineal en los que el grupo alquil de dichos alquilbromuros contiene de 10 a 20 átomos de carbono; y una solución de dialquilaminas y agua, que comprende una dialquilamina en la que los grupos alquilo contienen de 1 a 3 átomos de carbono, aproximadamente; conteniendo dicha solución de dialquilamina y agua de un 5% a un 20% de agua, en peso; siendo la proporción molar de dicha alquilamina con respecto al citado alquilbromuro en la referida mezcla para reacción, superior a aproximadamente 8:1; hacer reaccionar dicho alquilbromuro con la citada dialquilamina por espacio de 2 a 7 minutos a una temperatura del orden de 37,6°C a 87,7°C y bajo una presión suficiente para mantener dicha alquilamina en estado líquido con el fin de que forme un producto de reacción; y calentar después dicho producto de la reacción a una temperatura de reacción del orden de 135,0°C a 190,5°C por espacio de 4,5 a 12 minutos y bajo una presión suficiente para mantener la dialquilamina en estado líquido.

- 2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la proporción molar de dialquilamina a alquilbromuros es del orden de



12:1 a 18:1.

5. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha solución de dialquilamina y agua contiene de un 8% a un 15%, aproximadamente en peso.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el grupo alquilo de dicho alquilbromuro contiene de 12 a 16 átomos de carbono.

10. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el tiempo de permanencia en la segunda etapa, es de aproximadamente 3 a 5 minutos a una temperatura de 48,8°C a 76,6°C y el tiempo de permanencia en la etapa tercera es de aproximadamente 5 a 9 minutos a una temperatura de unos 148,8°C a unos 176,6°C.

15. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la dialquilamina es dimetilamina.

20. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque se verifica la reacción bajo una presión aproximadamente de 24,60 kgs/cm<sup>2</sup>. a 84,36 kgs/cm<sup>2</sup>.

25. 8ª.- "Procedimiento para la preparación de trialquilaminas"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en el dibujo adjunto.

Esta Memoria consta de veintinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

30.

Madrid, 1 SEP 1966  
THE PROCTER & GAMBLE COMPANY,  
J. GOMEZ (E) POELL  
Firmador F. Hernández Ruiz



FIG. 1

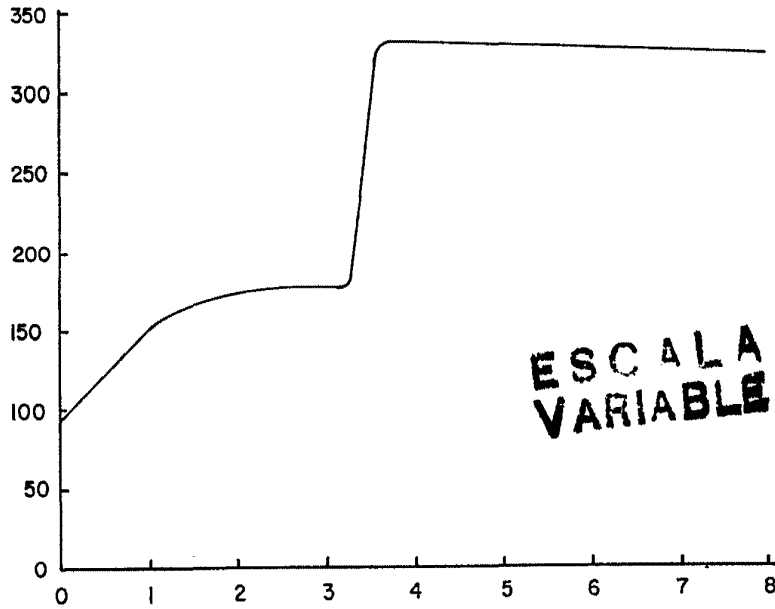
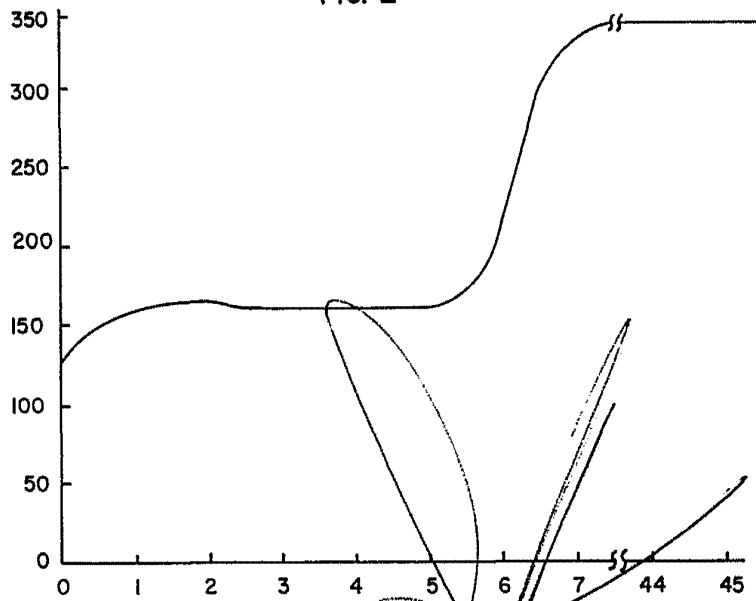


FIG. 2



1 SEP 1968

Madrid

L. GOMEZ ACEDO Y MODI  
por el Firmante F. Hernández Ruiz