

334260



1967

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister
Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en
Frankfurt (M)-Hoechst (Republica Federal Alemana) por:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION CONTINUA DE AMINAS
SECUNDARIAS Y TERCARIAS, DE ELEVADO PESO MOLECULAR"

- - - - -

Memoria descriptiva

Para la obtención de aminas secundarias y terciarias se
conocen por la bibliografía diversos procedimientos que, no
obstante, adolecen de toda una serie de inconvenientes,
considerado desde el punto de vista económico.

5

El método clásico de la alcoholación de aminas con
halogenuros alcohólicos según A.W. Hofman, proporciona
siempre mezclas de aminas secundarias y terciarias, a



1067

10 la vez que halogenuros amónicos cuaternarios. Las
diversas aminas sustituidas unicamente pueden separarse
de manera complicada, existiendo además peligro de
corrosión para la instalación, debido a los haluros de
alcohilo que son empleados.

15 Para la obtención de aminas dimetiladas de elevado
peso molecular, es aplicable el método de leuckart-
Wallach (Houben-Weyl 11/1, pág 648), en el que las
aminas son hechas reaccionar con formaldehido y ácido
fórmico. Este procedimiento es complicado y antieconomico.
El ácido fórmico, que ha de ser empleado en exceso y que
sirve como agente reductor de la base de Schiff que se
20 forma intermediariamente, actúa de manera corrosiva y
tiene que ser neutralizado nuevamente en parte con ayuda
de un álcali. La preparación previa de la base de Schiff
a partir de las aminas de elevado peso molecular y
paraformaldehido con la hidrogenación catalitica siguiente,
25 es asimismo, antieconómica, puesto que se precisan dos
fases de trabajo y, tal como han demostrado los ensayos,
únicamente se obtienen productos de la reacción obscuros,
con un rendimiento de destilación de 60 a 70%.

30 Frente a esto muestran los procedimientos puramente
cataliticos hasta ahora conocidos un curso uniforme de la
reacción, que proporciona productos definidos. Así, por
ejemplo, se hacen reaccionar conforme a la patente alemana
nº 637.731, a una temperatura de aproximadamente 350°C,
alcoholes de elevado peso molecular, con más de 8 átomos



35 de carbono y a presiones superiores a 50 atmósferas
manometricas, con aminos primarias o secundarias que
contengan hasta 5 átomos de carbono, todo ello en
presencia de catalizadores deshidratantes (trozos de
gel de alúmina). Ahora bien con ello se alcanzan
40 únicamente rendimientos de hasta 90%. Es desfavorable
además, el que en el tratamiento de las aminos alcohila-
das de elevado peso molecular se producen costes elevados
de destilación, como consecuencia de los excesos
considerables de las aminos de bajo peso molecular
45 empleadas en la reacción (proporción en peso alcohol:
amina = 1 : 8). Aparte de esto, el contenido residual
en el producto final de alcoholes de elevado peso
molecular que no han reaccionado, únicamente puede ser
separado de manera complicada de las aminos obtenidas.

50 De manera inversa se hacen reaccionar, conforme a
las patentes de la Republica Federal Alemana nº 951.368
y 1.021.835, alcohol o dialcoholaminas de elevado peso
molecular con metanol, para convertirlas en metilalcohila-
minas terciarias, llevándose a cabo la reacción en
55 corrientes del mismo sentido, o bien en contracorriente.
Se trabaja a presiones de hasta 80 atmósferas manomé-
tricas en catalizadores deshidratantes y a temperaturas
de 200 a 300°C, con rendimientos superiores a 90%. Ahora
bien, el procedimiento esta limitado unilateralmente por
60 la obtencion única de metilalcoholaminas terciarias. Una
mayor amplitud de aplicación tiene el método de trabajo
siguiente.

Conforme al procedimiento de la patente alemana



65 n° 637.431 se hacen reaccionar, en condiciones de
hidrogenación, nitrilos alifáticos de elevado peso
molecular con aminas alifáticas fácilmente volátiles.
Trabajando en un autoclave se producen, según la clase
del catalizador empleado, preferentemente aminas grasas
primarias o secundarias y terciarias, Un procedimiento
70 de contacto llevado a cabo de manera continua con
cromato de cinc como catalizador, proporciona a una
temperatura de reacción de 275°C una mezcla uniforme
de aminas grasas sustituidas. No existen datos sobre
rendimiento y consumo en este método de trabajo continuo.

75 El objeto del presente invento es un procedimiento
para la obtención continua de aminas de cadena recta y
alto peso molecular saturadas o sin saturar, mediante la
reacción entre nitrilos de ácidos grasos con una longitud
de cadena de 8 a 22 átomos de C, y aminas primarias y
80 secundarias de bajo punto de ebullición, en una proporción
molar de 1:3 hasta 1:10 y en presencia de hidrógeno y
un catalizador, que está caracterizado por el hecho de
que la mezcla de nitrilo-amina, junto con hidrógeno, es
hecha pasar a 120 a 180°C, preferentemente a 140 a 160°C,
85 y a una presión de 180 a 210 atmósferas manométricas, por
encima de un catalizador alcalinizado de cobre-cromo.

La ventaja del procedimiento conforme al invento
estriba en que se obtienen aminas grasas alcohólicas
secundarias o terciarias uniformes, con un gran rendimiento



90 (superior a 90%) y de una gran pureza.

El grado de alcoholación depende en gran medida de la clase del catalizador empleado. Al utilizarse un catalizador de níquel y gel de sílice, tiene lugar, en
95 condiciones óptimas de reacción, una alcoholación de hasta tan sólo 85%, con relación a la cantidad de nitrilo de ácido graso empleada. Como producto secundario indeseable, se produce principalmente amina grasa primaria y pequeñas cantidades de compuestos de elevado peso
100 molecular. Frente a ésto se puede aumentar la alcoholación hasta 96% del nitrilo de ácido graso empleado, si en lugar del contacto activo de níquel se utiliza un contacto de cobre más débilmente hidrogenante. La formación de los productos secundarios mencionados puede inhibirse
105 con ello hasta ser tan sólo de 4%. Otra ventaja del contacto de cobre estriba en que en la alcoholación de nitrilos no saturados de ácidos grasos, por ejemplo, nitrilo de ácido sebácico o nitrilo de ácido de aceite de soja, el índice de yodo tan sólo varía insignificante-
110 mente, es decir, que prácticamente se conserva el doble enlace. La temperatura de reacción precisa depende de la clase del nitrilo empleado, pero es desde luego de al menos 100° C inferior a la indicada para el procedimiento de contacto en la patente alemana n.º 637.431. La temperatura
115 más baja repercute evidentemente de manera favorable en la uniformidad del producto final, ya que con ello se reduce el peligro de una desproporción de las alcoholaminas inferiores empleadas. Los nitrilos no saturados son más fácilmente alcoholables que los saturados.



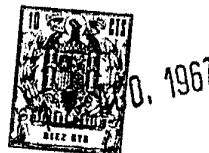
120 La tendencia a la formación de hidrocarburo es pequeña en las condiciones del procedimiento, debido a las temperaturas más bajas.

125 Otra característica del invento estriba en que la cantidad de amoniaco que se produce en la reacción entre el nitrilo de alcoholo y la alcoholamina o dialcoholamina, es separada total o parcialmente de la alcohol o dialcoholamina conducida en ciclo durante el proceso, preferentemente por medio de destilación para así mantener lo más elevado posible el contenido de alcoholaminas en la parte de la reacción.

130 En el catalizador empleado, se trata de un catalizador de contacto de lecho sólido, consistente en el caso más favorable en 25 partes en peso de cobre, 0,8% en peso de cromo y 1% en peso de un metal alcalino, en especial sodio y potasio. Como portador se emplea un gel de sílice de poros anchos, con una superficie activa de 250 a 350 m²/g. Los tipos de gel de sílice de poros anchos citados, han demostrado ser favorables para una duración óptima de los catalizadores preparados con ellos. Las proporciones entre cobre, cromo y alcali, pueden oscilar en el catalizador empleado entre 20 a 30% de cobre, 0,5 a 3% de cromo y 0,5 a 1,5% de metal alcalino, preferentemente potasio o sodio.

140 La preparación del catalizador se realiza por los métodos conocidos. La impregnación del portador puede llevarse a cabo con una solución de compuestos hidrosolubles,

145



descomponibles térmicamente, del cobre, del cromo y de un metal alcalino. Después del secado, realizado de la manera usual, se procede a la calcinación a 450°C para
150 obtener los óxidos metálicos. Es asimismo aplicar las sales metálicas sobre el portador en forma de compuestos complejos. Las sales se disuelven en agua amoniacal concentrada, y el gel de sílice se impregna con la solución catalizadora de contacto y se seca tantas veces,
155 hasta que se alcanza la composición del catalizador deseada.

Para el procedimiento son apropiados nitrilos de ácidos grasos alifáticos, saturados o sin saturar, naturales u obtenidos por vía sintética, o bien mezclas
160 de nitrilos de ácidos grasos con 8 a 22 átomos de C. Como aminas pueden servir aminas primarias y secundarias con grupos alcohilo de 1 a 5 átomos de C, por ejemplo, metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina y otras.

165 Ejemplo 1º

A 80 l del catalizador preparado y reducido de la manera descrita, se incorporan mediante riego, a una temperatura de 150°C, 19,2 kg de nitrilo de coco y 14,5 kg de dimetilamina a la hora, a una presión de hidrógeno
170 de 200 atmósferas manométricas, en presencia de 50 m³ de hidrógeno (medidos sin presión). La mezcla de la reacción saliente del horno de contacto se libera en una instalación de desgasificación bajo presión del amoníaco producido en la reacción y del exceso de dimetilamina.
175 En una destilación bajo presión llevada a cabo a continua-



ción, se destilan fraccionadamente el amoniaco y la dimetilamina, devolviendose ésta nuevamente a la reacción. La duración del catalizador se prolonga hasta más de 2 meses. La dimetilamina de coco se produce con un rendimiento de 95%.

180

Ejemplo 2:

A 80 l del catalizador preparado y reducido de la manera descrita, se incorporan mediante riego, a una temperatura de 150°C, 16 kg de nitrilo de laurilo y 8,2 kg de metilamina a la hora, a una presión de hidrogeno de 200 atmósferas manométricas, en presencia de 50 m³ de hidrogeno (medidos sin presión). La mezcla de la reacción saliente del horno de contacto se libera en una instalación de desgasificación bajo presión del amoniaco producido en la reacción y del exceso de metilamina. En una destilación bajo presión llevada a cabo a continuación, se destilan fraccionadamente el amoniaco y la metilamina, devolviendose ésta nuevamente a la reacción. La duración del catalizador asciende a más de 2 meses. La metilamina láurica se produce con un rendimiento de 94%.

185

190

195

Ejemplo 3:

A 1900 c.c. del catalizador obtenido de la manera descrita y calentado a 145°C, se incorporan mediante riego 200 g de nitrilo de ácido sebácico y 210 g de dimetilamina a la hora, a una presión de 200 atmósferas manométricas de 250 l de hidrógeno (medidos sin presión). La mezcla de la reacción saliente del horno de alta presión

200



205 consistente en amina grasa dimetilizada, amoniaco
y dimetilamina, se distiende en un separador caldeable,
sin presión. El rendimiento de dimetilamina sebáceo
asciende a 94 a 96%. El índice de yodo es de 46. El
catalizador conserva durante 8 semanas su plena actividad,
210 siendo hecho funcionar continuamente.

Ejemplo 4:

A 1900 ml del catalizador preparado de la manera
descrita y calentado a 150°C, se incorporan mediante
215 riego 200 g de nitrilo de estearilo y 250 g de metilamina
a la hora, a una presión de 200 atmósferas manométricas,
en presencia de 250 l de hidrógeno (medidos sin presión).
Se obtiene metilamina estearílica con un rendimiento de
96%. También aquí posee el catalizador una duración de
220 más de 2 meses.

Ejemplo 5:

A 1900 ml del catalizador preparado de la manera
descrita y calentado a 150°C, se incorporan mediante
225 riego 200 g de nitrilo de cetilo y 350 g de butilamina
a la hora, a una presión de 200 atmosferas manométricas,
en presencia de 250 l de hidrógeno (medidos sin presión).
La butilcetilamina se obtiene con un rendimiento de 93%.
El catalizador tiene una duración de más de 2 meses.

230 Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania
el día 10 de Diciembre de 1965 bajo el número F 47 884
V/12 qu se acoge a los beneficios del artículo 51 del
Vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del
artículo 42 del Convenio de la Unión.



1951

REIVINDICACIONES

=====

- 235 1). Un procedimiento para la obtención continua de aminas de cadena recta y elevado peso molecular, saturadas o sin saturar, mediante la reacción entre nitrilos de ácidos grasos de una longitud de cadena de 8 a 22 átomos de carbono, y aminas primarias y secundarias de bajo punto
- 240 de ebullición, en una relación molar de 1:3 a 1:10 y en presencia de hidrógeno y un catalizador, caracterizado porque la mezcla de nitrilo-amina, junto con hidrógeno, es hecha pasar a 120 a 180°C, preferentemente a 140 a 160°C, y a una presión de 180 a 210 atmósferas manométricas,
- 245 sobre un catalizador alcalinizado de cobre-cromo.
- 2) Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque el catalizador de cobre empleado para la hidrogenación contiene ventajosamente 25% de cobre, 0,8% de cromo y 1% de potasio, sobre un gel de
- 250 sílice de poros anchos.
- 3). Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado porque el amoniaco producido en la reacción es separado mediante una destilación bajo presión de las aminas de bajo punto de ebullición,
- 255 empleadas en exceso, devolviéndose las aminas nuevamente a la reacción.



160. 1967

4) "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION CONTINUA DE AMINAS SECUNDARIAS Y TERCARIAS, DE ELEVADO PESO MOLECULAR"

260 , Esta memoria consta de 11 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 7 de Diciembre de 1.966