



342694

342694

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals, Meister
Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en
Frankfurt (Main) (República Federal Alemana), por
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION CONTINUA DE AMINAS GRASAS
SECUNDARIAS SATURADAS Y SIN SATURAR".

Memoria descriptiva

Para la obtención de aminas secundarias saturadas
y sin saturar se conocen distintos procedimientos que, sin
embargo, trabajan en la mayoría de los casos de forma dis-
continua. Los mismos se basan en parte en la hidrogenación
amidante de mezclas de amina y aldehído (Houben-Weyl "Methoden



342694

der organischen Chemie", 3ª edición, tomo 11/1, página 604). Sin embargo, esta reacción no es apenas utilizable para las aminas grasas de cadena larga porque los aldehidos de cadena larga necesarios para ella son difícilmente accesibles. Por consiguiente, a escala de laboratorio se emplea el método de la separación de amoníaco estimulada catalíticamente en aminas primarias. Esta reacción puede ser ejecutada sin presión en disolventes orgánicos (Ann. 644,23, 1961). También la transformación de alquilcloruros o de alcoholes superiores con aminas queda limitada a la escala de laboratorio.

En la industria, por el contrario, se trata de hidrogenar nitrilos en aminas secundarias por un procedimiento de un solo grado. Así, por ejemplo, según la Patente alemana 963.518, se transforman por cargas en aminas grasas secundarias nitrilos grasos saturados y sin saturar con los conocidos catalizadores de cobre y cromo de Adkins, en presencia de hidrógeno. El porcentaje de amina secundaria en el producto final depende, dentro de amplios límites, del tiempo de la reacción. Según el Ejemplo 11, el rendimiento por espacio y tiempo es, a escala semiindustrial, de aprox. 60 g de amina por l. de espacio de alta presión y hora. El contacto empleado en los distintos Ejemplos es de 1,5 a 3%.

También se obtienen de manera discontinua aminas grasas secundarias según la Patente francesa 1.178.832, tratando con hidrógeno nitrilos y/o aminas primarias en presen-

342694

24



35 cia de níquel de Raney como catalizador a temperaturas y
presiones elevadas. Aun cuando los tiempos de reacción se
encuentran acortados en la mitad en comparación con el pro-
cedimiento de la Patente alemana 936.518, sin embargo no se
proporciona indicación alguna acerca del rendimiento de ami-
nas secundarias y de aminas en total. En la Memoria (pág. 2,
párrafo 2) se encuentra entre otras cosas la indicación de
que, en lugar de níquel de Raney, pueden emplearse también
catalizadores de cobre y cromo; los contactos de Adkins en
40 tabletas corrientes del comercio no son, sin embargo, adecua-
dos para una reacción continua en capa sólida. A consecuen-
cia del gran desgaste del contacto, pueden ser sometidos
tan solo a una carga mínima y revelan también, en comparación
con los contactos de cobre sobre una base de gel de sílice,
45 una menor actividad específica de hidrogenación.

Por fin, por la Patente alemana 510.439 se ha dado
a conocer también un procedimiento continuo para la obten-
ción de mezclas de aminas secundarias y terciarias, que des-
de luego, parte de aminas primarias y las conduce a 200-300°
50 C. sobre catalizadores de cobre o de cobalto aplicados sobre
piedra pómez. Sin embargo, los inconvenientes de este proce-
dimiento consisten en que las mezclas que con él se obtienen
contienen hasta un 28% de aminas terciarias, que en la ulte-
rior elaboración de las aminas grasas secundarias, por ejem-
55 plo en compuestos cuaternarios de amonio, son indeseables,



342694

y además en que se tienen que trabajar en dos grados, es decir que primero se obtienen partiendo de nitrilos a minas primarias, que luego en el segundo grado, son transformadas con separación de amoniaco en a minas secundarias.

60 Ahora bien, se ha descubierto que es posible hidrogenar nitrilos grasos en a minas grasas secundarias, de manera técnicamente sencilla y por un procedimiento de un solo grado y continuo, con gran rendimiento y obtención mínima de productos secundarios indeseables.

65 Constituye el objeto de la presente invención un procedimiento para la obtención de a minas grasas secundarias alifáticas, saturadas y sin saturar, por hidrogenación de los correspondientes nitrilos de ácidos grasos con 8 a 22 átomos de C en la molécula con simultánea separación de amoniaco en presencia de un catalizador, caracterizado por el hecho de conducirse de manera continua los nitrilos sobre un catalizador de cobre y cromo montado fijo a temperaturas de 80 a 250° C., y preferiblemente de 140 a 200° C. y a presiones de 30 - 200 atmósferas relativas, juntamente con hidrógeno.

75 El procedimiento según la invención es ejecutado de manera continua en un aparato de hidrogenación en el cual el catalizador está montado fijo y el hidrógeno es conducido en circuito.

80 Como materias primas sirven nitrilos de ácidos grasos que se obtienen por procedimientos conocidos partiendo



342694

de ácidos grasos, como el ácido caprílico, ácido caprínico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido aráquico, ácido behénico, o de sus mezclas, y de ácidos grasos tales como los que se obtienen directamente de la disociación de aceites y grasas animales y vegetales, como ácido esteárico, ácido de grasa de coco, ácido oleico o ácido de aceite de soja.

Como catalizador para la hidrogenación se emplea un contacto en capa sólida en el cual se encuentra precipitado sobre gel de sílice cobre con adición de algo de cromo y álcalí. El contacto posee, referido a los metales, un contenido de compuestos metálicos de aproximadamente 16 a 30% y preferiblemente del 20% en peso de cobre, un 0,5 a 3 y preferiblemente un 0,8% en peso de cromo y un 0,5 a 2%, y preferiblemente un 1% en peso de metal alcalino. Su obtención puede verificarse por métodos conocidos, empapando un gel de sílice, por ejemplo de una superficie específica de aproximadamente 250 a 350 m²/g, con una solución acuosa de compuestos térmicamente descomponibles del cobre, del cromo y de un metal alcalino en las condiciones cuantitativas indicadas, y transformando estos en sus óxidos después de secados por tueste, a unos 400 - 500° C. En otro caso, se hacen precipitar los metales mencionados sobre el soporte en forma de compuestos complejos en solución amoniacal concentrada. En tal caso, basta un secado a 200 - 250° C. El contacto es reducido antes de empezar la inyección de los



342694

nitrilos de ácido graso en corriente de hidrógeno a 200 - 300° C.

110 El contacto de cobre empleado según la invención es muy resistente al desgaste y tiene un duración sorprendentemente larga que, con un tratamiento de 500 a 1000 g de nitrilo/l. de contacto/hora, es de cuando menos dos meses. Por tanto, el consumo de contacto, de 40 - 80 g/100 kg
115 de producto, es extraordinariamente bajo.

El procedimiento según la invención trabaja con un gran rendimiento por espacio y tiempo. Dicho rendimiento es, según la clase del nitrilo empleado, de 500 a 1000 g por litro de volumen de contacto por hora. La transformación se desarrolla de manera prácticamente completa, de modo que no necesita ser devuelto producto de ninguna clase. Las temperaturas y las presiones son variables dentro de amplios límites durante la reacción. Mientras que, para tratamientos óptimos se requieren en general temperaturas de 170
120 a 190° C., incluso a 85 - 110° C. se consigue transformar en amina todavía 100 g de nitrilo/l./h. Con tratamientos relativamente pequeños, se trabaja a presiones de 30 a 80 atmósferas; con tratamientos superiores, puede ser conveniente, por razones de eliminación de calor, emplear presio-
125 nes de 100 a 200 atmósferas relativas. Lo importante es mantener cada vez, en el gas de circuito de hidrógeno, una determinada presión parcial de amoníaco, que tiene que ser de aproximadamente el 3 - 15% en volumen para impedir dentro de amplios límites la indeseada formación de aminas terci-



342694

135 rias. El amoníaco en exceso es eliminado del gas de circui-
to en un separador de alta presión a 202 C. Con una conduc-
ción óptima de la reacción, se obtienen tratando elevadas
cantidades rendimientos de aminas grasas secundarias com-
prendidas entre el 85 y el 95%; el resto es amina primaria
140 y amina secundaria en partes aproximadamente iguales.

Las aminas grasas secundarias obtenidas de este modo son de color claro y prácticamente claras como el agua. Entre otras aplicaciones, sirven como materias primas para la obtención de medios auxiliares textiles, desinfectantes y antiestáticos.
145

Los ejemplos siguientes tienen que explicar más detalladamente el procedimiento de la invención:

Ejemplo 1

Sobre 1900 cm³ de un contacto dispuesto en un tubo de alta presión - que contiene un 22,0% de cobre, un 0,9% de cromo y un 1,2% de potasio, y que se obtiene por precipitación en solución amoniacal sobre un gel de sílice de amplias mallas de una superficie específica de aproximadamente 320 m²/g, secado sucesivo a 200 - 2502 C. y reducción en corriente de hidrógeno a 220 - 3002 C.- se hacen caer a chorro, a una temperatura de 1602 C. y una presión de 50 atmósferas relativas de hidrógeno, 570 g, por hora de nitrilo de ácido esteárico. Se expande la mezcla de reacción haciéndola pasar por un separador de alta presión y entrar
155 en un separador calentable sin presión. La mayor parte del
160



342694

amoníaco que se forma en la reacción se encuentra disuelta, en un primer tiempo, en el producto y se escapa en la expansión. La parte menor es eliminada a través del separador de alta presión.

165 La mezcla de aminas obtenidas contiene un 7,5% de amina primaria, un 90,5% de amina secundaria y un 2% de amina terciaria. El índice de iodo de la mezcla es de 42.

Ejemplo 2

170 En el mismo aparato del Ejemplo 1, con empleo de un contacto obtenido de igual manera y que contiene un 25,0% de cobre, un 1,5% de cromo y un 0,8% de potasio, se hacen pasar a una temperatura de 170° C. y a una presión de hidrógeno de 100 atmósferas relativas 1140 g por hora de nitrilo de ácido de aceite de soja. La mezcla de aminas obtenida contiene un 6% de amina primaria, un 88% de amina secundaria y un 6% de amina terciaria.

175

El índice de iodo de la mezcla es de 72.

Ejemplo 3

180 En un aparato de hidrogenación que trabaja de manera continua y cuyo horno de alta presión está lleno de 72 l. del contacto de cobre anteriormente descrito, se inyectan cada hora 72 kg. de nitrilo de ácido esteárico a una temperatura de 190° C. y una presión de hidrógeno de 200 atmósferas relativas. Se conducen en circuito aproximadamente 80 - 100 Nm³/h de hidrógeno. El producto de la reacción, 185 prácticamente claro como el agua, contiene un 5% de amina



342694

primaria, un 87% de amina secundaria y un 8% de amina terciaria.

Esta solicitud que corresponde a la depositada en Alemania el 9 de Julio de 1966 con el número F 49 657 IVb/12o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigenté Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4o del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

- 195 1). Procedimiento para la obtención continua de aminas grasas secundarias alifáticas saturadas y sin saturar por hidrogenación de los correspondientes nitrilos de ácidos grasos con 8 a 22 átomos de C en la molécula, con simultánea separación de amoníaco en presencia de un catalizador, caracterizado por conducirse de manera continua los nitrilos sobre un catalizador de cobre-cromo montado fijo a temperaturas de 80-250° C., y preferiblemente de 140-200° C., y a presiones de 30-200 atmósferas relativas, juntamente con hidrógeno.
- 200
- 205 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por poseer el catalizador un contenido de compuestos metálicos, referidos a los metales, de 16-30% en peso de cobre, 0,5-3% en peso de cromo y 0,5-2% en peso de metal alcalino, que se encuentran sobre un gel de sílice provisto de grandes
- 210 poros,



2

342694

3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) o 2), caracterizado por el hecho de que los compuestos metálicos se encuentran sobre un gel de sílice de una superficie específica de aproximadamente 250 a 350 m²/ g.

215

4). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION CONTINUA DE AMINAS GRASAS SECUNDARIAS SATURADAS Y SIN SATURAR".

Esta Memoria consta de diez hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 6 de Julio de 1967