

361141

PATENTE DE INVENCION

Span. 3416.



## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento contínuo para la obtención de N-me  
til-alquilaminas"

- - - - -

*Solicitante:* HENKEL & CIE. GMBH., entidad alemana, residente en  
Henkelstr. 4000 Düsseldorf-Holthausen, Alemania.

- - - - -

La presente invención se refiere a un pro  
cedimiento contínuo para la obtención de N-metil-al  
quilaminas.

Los métodos hasta ahora conocidos para la  
5. preparación de N-metil-alquilaminas utilizan como



5. productos de partida las aminas que se hacen reaccionar con halogenuro metálico o formaldehído o carboxinitrilos que se hidrogenan en presencia de formaldehído o metanol. Hasta ahora no se ha realizado la preparación directa de las N-metil-alquilaminas partiendo de ácidos carboxílicos.

10. La invención tiene por objeto encontrar un procedimiento que haga accesible las N-metilalquilaminas, partiendo de los ácidos carboxílicos y trabajando en una sola etapa.

15. El objeto se soluciona, según la presente invención, sometiendo a una hidrogenación los ácidos mono- y/o dicarboxílicos a temperaturas entre 200 y 400°C, preferentemente a 250 hasta 350°C y presiones entre 50 y 400 atmósferas, preferentemente a 100 hasta 300 atmósferas, en presencia de un exceso de mono- y/o dimetilamina y óxidos catalizadores en forma de partículas.

20. La proporción cuantitativa en la mezcla de reacción se ajusta de manera que se presente un exceso molar, preferentemente inferior a 20 veces, especialmente de 2-5 veces en mono- o dimetilamina, referido a la cantidad de radicales carboxilo a reaccionar en la mezcla de reacción original.

25. La mono- y dimetilamina se pueden emplear también en forma de sus componentes de formación usuales, metanol y amoníaco, de los cuales se forman en el transcurso del procedimiento de la presente invención. El metanol sirve aquí simultaneamente  
30. como disolvente para el ácido carboxílico.



6 DIC. 1968

Especialmente ventajoso es el empleo de monometilamina ya que en éste caso se pueden obtener, con gran rendimiento, preferentemente los productos de monometilación de las alquilaminas.

5. Los catalizadores a emplear deberán presentarse en forma oxidada bajo las condiciones de reacción. Como ejemplo para ello pueden mencionarse los catalizadores mixtos que, además de óxido de cinc contienen aluminio, cromo, titanio, vanadio,
10. molibdeno o tungsteno o mezclas de los mencionados metales en forma oxidada. En éstos catalizadores mixtos pueden estar presente, además reducidas cantidades de otros metales, por ejemplo, bario, cadmio, estaño en forma oxidada.
15. Con ventaja especial se emplean los óxidos catalíticos de cinc-aluminio y cinc-cromo.  
Los catalizadores se pueden preparar mezclando los componentes correspondientes o hidróxidos en forma pastosa o suspendida y ulterior secado en
20. forma conocida.  
El catalizador se emplea en forma de partículas. La mezcla de catalizador seca puede, por ejemplo, dividirse en partículas o, después de su molturación, en caso dado bajo adición de aglutinantes y/o grafito, puede prepararse en forma de pastillas. El catalizador se somete, antes de su empleo, en caso dado, a una cuidadosa reducción. Esto es necesario sí para la preparación del catalizador se emplearon óxidos de metales de transición con un grado de oxidación máximo, por ejemplo, al emplear óxi
- 25.
- 30.



do de cromo-VI, que en el ulterior tratamiento se reduce cromo trivalente.

- Como productos de partida para el procedimiento según la presente invención son adecuados
5. los ácidos monocarboxílicos de cadena recta y ramificadas, saturados e insaturados, alifáticos, preferentemente con 4-24 átomos de carbono, por ejemplo, el ácido butírico, valérico, i-valérico, capríco, caprónico, dipropilacético, laurico, palmítico, esteárico,
10. aléico, linólico, behénico; además los ácidos monocarboxílicos cicloalifáticos tales como el ácido ciclopentanóico, ciclohexanóico, nafténico, y los ácidos monocarboxílicos mono- o polivalentes, aromáticos, tales como, por ejemplo, el ácido
15. benzóico, fenilacético, difenilmetanóico, los ácidos naftalinóicos.

- Como productos de partida son asimismo adecuados los ácidos dicarboxílicos en los cuales, bajo las condiciones de reacción, no se presenta la
20. formación de anhídridos internos.

- Como ejemplo de tales ácidos dicarboxílicos podrían mencionarse: el ácido glutárico, adípico, acaláico, sebácico, brasílico, octadecanodióico, -(1,18), sicosanodióico-(1,20), ciclohexandioico-(1,4)
25. isoftálico, tereftálico, naftalindióico-(1,6).

Los ácidos mono- y dicarboxílicos mencionados pueden estar sustituidos por aquellos restos o radicales que no perturban la reacción, por ejemplo, restos de éter o radicales amino.

30. Con especial ventaja se emplean para el



procedimiento de la presente invención, como productos de partida, los ácidos monocarboxílicos obtenidos de las grasas naturales, o bién sus mezclas. Como ejemplos de tales ácidos carboxílicos son de mencionar: el ácido láurico, mirfístico, palmítico, esteárico, behénico, oléico, linólico.

10. Los ácidos carboxílicos se alimentan conjuntamente con la mono- o dimetilamina, o bién sus componentes de formación, metanol y amoniaco, en forma continúa del sistema de reacción.

Los componentes de reacción se calientan previamente antes de su alimentación, convenientemente a unos 50 - 350°C.

15. Para la hidrogenación se puede emplear hidrógeno técnicamente puro. Convenientemente se empleará en un exceso que asciende a 50 - 500 veces la cantidad téóricamente necesaria: Una parte del hidrógeno se puede sustituir por gases inertes arbitrarios bajo las condiciones de reacción. El hidrógeno o bién la mezcla de hidrógeno-gas inerte se conduce convenientemente en circuito. El caudal del gas en circulación asciende preferentemente a 300 - 400 litros por hora, medido bajo la presión de trabajo correspondiente en cada caso.

20. Los ejemplos siguientes se realizaron en un sistema de aparatos de hidrogenación conocido que se componía de un horno de presión, de un sistema de circulación de gas. de un refrigerador de agua y de un separador de presión para separar el hidrógeno y para descomprimir el producto de reacción.

25. Para demostrar la formación, que se presen



- 5 D. J. C. 1968

ta durante el procedimiento de la presente invención, de N-metil-alquilaminas sirvió el llamado índice de amina (AZ) en combinación con una investigación espectrográfica por resonancia magnética nuclear (NMR)

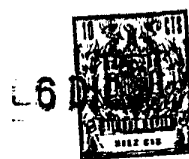
5. Por AZ se entiende aquella cantidad de hidróxido potásico, en mgs., que corresponde a la cantidad de ácido clorhídrico consumida en la formación de hidrócloruro de 1 g de amina.

10. A) Preparación de un catalizador de óxido de cinc-aluminio.

15. 50 kg de óxido de cinc técnico, en forma de polvo, y 50 kg de hidróxido de aluminio (en forma cristalina, peso a granel 1275 g por litro) se amasaron en un amasador con agua hasta formar una pasta rígida. La pasta se secó a 80°C, la torta sólida formada se molturó finamente y después de agregar un 3% en peso de grafito se prensó en forma de pastillas de 4 mm.

20. B) Preparación de un catalizador de óxido de cinc-cromo.

25. 81,4 kg de óxido de cinc técnico, en forma de polvo, y 60 kg de óxido de cromo-VI se amasaron en el amasador con agua hasta formar una pasta rígida. La pasta se secó a 80°C, la torta sólida formada se molturó finamente, se mezcló con 3% en peso de grafito y se prensó en forma de pastillas de 6 mm. El catalizador así preparado se sometió a un tratamiento previo reductor, de 50 horas de duración, impulsándose hidrógeno en el aparato de hidrogenación descrito, primeramente a 300°C bajo una
- 30.



presión de 40 atmósferas, en corriente de nitrógeno, y con una velocidad tal que la temperatura no sobrepasase los 350°C.

EJEMPLO 1

5. 12 litros de las pastillas preparadas según A se introdujeron en un aparato de hidrogenación con un horno de 14 litros y se calentó bajo corriente de hidrógeno (240 atmósferas, 385 litros por hora) a 310°C. Después de alcanzarse ésta temperatura
10. se alimentaron al horno, por hora, 1 litro (= 850 g) de ácido esteárico al 98,2 % y 400 g de monometilamina de calidad usual en el mercado, previamente calentados a 310°C. A través del descompresor se extrajeron, por hora, aproximadamente 1,2 litros de
15. producto de reacción incoloro limpido. Una muestra de éste producto se calentó, para la separación de la amina inferior, en vacío a la trompa de agua hasta que comenzó la ebullición. El AZ del producto así tratado ascendió a 203. Se destiló a continuación a
20. través de una columna de 80 cm con cuerpos en forma de montura, obteniéndose un 93 % en peso de parte destilable. El AZ de éste destilado ascendió a 203. La comprobación espectrográfica por NMR del destilado dió un contenido de un 89 % de N-metiloctadecila
25. mina y un 11 % de N,N-dimetiloctadecilamina.

EJEMPLO 2

- Se repitió el ejemplo 1 con la excepción de que en lugar de la monometilamina se alimentaron 400 g de dimetilamina por hora. El producto de
30. reacción incoloro, del que por hora se extrajeron



1,2 litros, tenía, después de la eliminación de las aminas inferiores, un AZ del 184. La destilación dió un 90 % en peso de producto destilable con un AZ de 190. La comprobación espectrográfica por NMR del destilado dió un contenido de un 48 % de N-metilooctadecilamina y un 52 % de N,N-dimetilooctadecilamina.

#### EJEMPLO 3

Se repitió el ejemplo 1 con la excepción de que, en lugar del ácido esteárico, se empleó ácido láurico al 99,4 % (1 litro = 870 g por hora) y, en lugar del catalizador de cinc-aluminio, se utilizaron 12 litros de catalizador de cinc-cromo preparado según 3. Se extrajeron, por hora, 1,2 litros de producto de reacción incoloro limpio. El producto liberado de la amina inferior tenía un AZ de 276. La destilación dió un 89 % en peso de parte destilable con un AZ de 285. La comprobación espectrográfica por NMR del destilado dió un contenido de un 93 % de N-metildodecilamina y un 7 % de N,N-dimetildodecilamina.

#### EJEMPLO 4

En una realización y disposición del ensayo análogo al ejemplo 1 se emplearon, por hora, 1 litro (= 870 g) de ácido láurico al 99,4 % y 400 g de dimetilamina de calidad usual en el mercado. Se extrajeron 1,2 litros, por hora, de producto de reacción incoloro.

El producto de reacción libre de las aminas inferiores tenía un AZ de 236. El destilado dió



un 84 % en peso de parte destilable con un AZ de 253. La comprobación espectrográfica por NMR del destilado dió un contenido de un 33 % de N-metildodecilamina y un 67 % de N,N-dimetildodecilamina.

5. EJEMPLO 5

En un aparato de hidrogenación según el ejemplo 1 se alimentaron, 0,5 litros por hora de una mezcla de ácido esteárico y metanol en proporción volumétrica de 1 : 2 y 600 g de amoniaco, conjuntamente calentados previamente a 310°C. La temperatura del horno ascendió a 310°C, la presión total a 240 atmósferas, la circulación de gas a 385 litros por hora. Se extrajeron 1,3 litros por hora de producto de reacción incoloro limpio. El producto libre de la amina inferior, amoniaco y metanol tenía un AZ de 173 y dió, durante la destilación, un 69 % en peso de destilado con un AZ de 204. La comprobación espectrográfica por NMR del destilado dió un contenido del 58 % de N-metiloctadecilamina y un 42 % de N,N-dimetiloctadecilamina.

20. EJEMPLO 6

En un aparato de hidrogenación según el ejemplo 1 se alimentaron por hora 1 litro (= 830 g) de ácido acelaico al 84 % y 900 g de metilamina de calidad usual en el mercado conjuntamente calentados previamente a 310°C. La temperatura del horno ascendió a 310°C, la presión total a 240 atmósferas, la circulación de gas a 385 litros por hora. Se extrajeron 1,3 litros, por hora, de producto de reacción casi incoloro. El producto, libre según el ejem



6 DIC. 1958

5. plo 1 de la amina inferior; tenía un AZ de 555 y una parte destilable de un 79 % en peso. El AZ del destilado era de 608. La comprobación espectrográfica por NMR del destilado demostró que los radicales amino existentes estaban en un 10 % sin sustituir, en un 85 % monometil-sustituidos y en un 5 % dimetil-sustituidos.

10. Las ventajas que se logran con la presente invención consisten especialmente en que los productos de N-metilación de las mono- y diaminas se obtienen con buen rendimiento en un procedimiento continuo y, por lo tanto, un procedimiento interesante para la obtención en escala técnica. Como otra  
15. ventaja es de destacar que como productos de partida se pueden emplear ácidos carboxílicos relativamente baratos y no es necesario una costosa transformación previa de éstos ácidos carboxílicos en aminas primarias o nitrilos.

20. La posibilidad para la preparación de las N-metilalquilaminas dada por el procedimiento según la presente invención es muy sorprendente, ya que no se podía esperar, sin más, que las etapas intermedias que se presentan para la formación de tales compuestos de ácidos carboxílicos, es decir, la  
25. formación de sal y la formación de amida, pudieran desarrollarse a una velocidad suficiente para un procedimiento continuo.

30. Los productos del presente procedimiento se pueden emplear como agentes auxiliares de flotación, agentes auxiliares para la construcción de ca



reteras, agentes protectores contra la corrosión y para la síntesis de productos de actividad tensio-superficial.

N O T A

5. 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 corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha 7 de diciembre de 1967 y bajo el número H 64.693 IVb/12qu; 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, sobre:
10. "PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA OBTENCION DE N-METIL-ALQUILAMINAS"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.- Procedimiento continuo para la obtención de N-metil-alquilaminas, caracterizado porque los ácidos monocarboxílicos o los ácidos dicarboxílicos, que bajo las condiciones de reacción no forman anhídridos interiores, se someten a una hidrogenación a temperaturas entre 200 y 400°C y presiones de 50 - 400 atmósferas, en presencia de un exceso en mono- y/o dimetilamina o sus componentes de formación, metanol y amoniaco y óxidos catalizadores en forma de partículas.
20. 2ª.- Procedimiento según las reivindicaciones
- 25.
- 30.



ción 1ª, caracterizado porque la mono- y/o dimetila  
mina se encuentra en un exceso molar inferior a 20  
veces, preferentemente 2 - 5 veces, referido a la  
cantidad de los radicales carboxílicos a reaccionar.

5. 3ª.- Procedimiento según las reivindica-  
ciones 1ª - 2ª, caracterizado porque los ácidos mo-  
nocarboxílicos proceden de grasas naturales.

10. 4ª.- Procedimiento según las reivindica-  
ciones 1ª - 3ª, caracterizado porque la amina es mo  
nometilamina.

5ª.- Procedimiento según las reivindica-  
ciones 1ª - 4ª, caracterizado porque el catalizador  
es óxido de cinc-aluminio o cinc-cromo.

15. 6ª.- Procedimiento según las reivindica-  
ciones 1ª - 5ª, caracterizado porque la hidrogena-  
ción se efectúa a una temperatura de 200 - 350°C y  
una presión de 100 - 300 atmósferas.

20. 7ª.- Procedimiento continuo para la obten-  
ción de N-metil-alquilaminas; tal y como queda sus-  
tancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid,

6 DIC. 1968

HENKEL & CIE. GMBH.

J. GOMEZ ACEDO Y MODEY

Firmado: F. Hernández Ruiz