

561203

PATENTE DE INVENCION

Span. 3438.



7 D

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento continuo para la obtención de aminas"

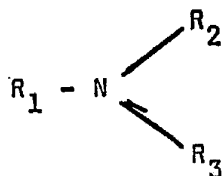
- - - - -

*Solicitante:*

HENKEL & CIE. GMBH., entidad alemana, residente en  
Henkelstr. 67, 4000 Düsseldorf-Holthausen, Alemania.

- - - - -

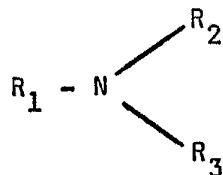
La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de aminas de fórmula



en la que  $\text{R}_1$  significa un resto alifático, saturado o insaturado, con 6 a 22 átomos de carbono y,  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  son átomos de hidrógeno o restos de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

10. Una fuente de materia prima importante para la preparación técnica de aminas con restos alifáticos de cadena larga son las grasas y aceites naturales. La preparación de las aminas a partir de éstos productos previos tan solo era posible a través de procedimientos con varias etapas: disociación de la grasa, transformación de los ácidos grasos en derivados que se puedan aminorar o reducir a amina y, finalmente, la aminación o bien reducción de los derivados del ácido graso. Un procedimiento para la obtención directa de aminas partiendo de glicéridos de ácidos grasos no se conoce hasta ahora.
- 15.
- 20.

La presente invención tiene por objeto preparar aminas de fórmula

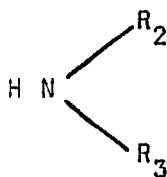


30. en la que  $\text{R}_1$  significa un resto alifático, saturado



o insaturado, con 6 a 22 átomos de carbono,  $R_2$  y  $R_3$  significan átomos de hidrógeno o restos de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, en un procedimiento de una sola etapa y en forma continua partiendo de grasas y aceites naturales.

5. El objeto de la presente invención se consigue haciendo reaccionar glicéridos de ácidos grasos a temperaturas entre 200 y 400°C, preferentemente 200 y 350°C, y una presión de hidrógeno entre 50 y 400 atmósferas, preferentemente 100 y 300 atmósferas, en presencia de óxidos catalizadores en forma de partículas con amoniaco o aminas de fórmula



20. en la que  $R_2$  significa un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y  $R_3$  un átomo de hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

El procedimiento se realiza trabajando en forma continua.

25. Los catalizadores a emplear se deberán presentar bajo las condiciones de reacción en forma oxidada. Como ejemplo para ello pueden citarse los catalizadores mixtos que además de óxido de cinc contienen aluminio, cloro, titanio, vanadio, molibdeno, o tungsteno o mezclas de los mencionados metales en forma oxidada. En éstos catalizadores mixtos

30.



pueden estar presentes, además, reducidas cantidades de otros metales, por ejemplo bario, cadmio, estaño, en forma oxidada.

5. Con especial ventaja se emplean los óxidos catalíticos de cinc-aluminio y cinc-cromo.

Los catalizadores se pueden preparar mediante mezcla de los correspondientes óxidos, hidróxidos o carbonatos de los metales, en forma de pasta o suspendida, y ulterior secado en forma conocida.

10. El catalizador se emplea en forma de partículas. La mezcla de catalizador seca puede, o bien triturarse a partículas o, después de molturar, preparar en forma de tabletas, en caso dado bajo adición de aglutinantes y/o grafito.

15. El catalizador se somete antes de su empleo, en caso dado, a una reducción cuidadosa.

20. Esto es necesario si para la preparación del catalizador se emplearon óxidos de metales de transición con un grado de oxidación máximo, por ejemplo, al emplear óxido de cromo-VI, que en el tratamiento ulterior se reduce a cromo trivalente.

25. Los catalizadores se pueden someter, para su activación, también a un tratamiento de alta temperatura en presencia de nitrógeno o gases reductores y/o vapores a 500 - 1000°C.

30. Como productos de partida se pueden emplear todos los ésteres totales y/o parciales de la glicerina con ácidos carboxílicos de cadena recta o ramificada, saturados o insaturados, con 6 a 22 átomos de carbono. Entre éstos son de especial impor-



tancia las grasas y aceites naturales que pueden ser de origen vegetal o animal. Como ejemplo serían de mencionar: El aceite de coco, el aceite de pepita de palma, el aceite de semilla de algodón, el aceite de cacahuete, el aceite de linaza, el aceite de palma, el aceite de colza, el aceite de soja, el talco, el aceite de pezuñas, el aceite de ballena.

5. Las grasas naturales se pueden emplear después de las etapas de tratamiento previo usuales tales como un tratamiento con tierras de blanqueo (tierras de Fuller), endurecimiento parcial o total pero también sin cualquier tratamiento previo. Los dobles enlaces C-C de las grasas y aceites insaturados se mantienen ampliamente durante el desarrollo del procedimiento según la presente invención.

10. Las aminas alifáticas inferiores, a emplear según la presente invención, son los productos de mono- y dialquilsustitución del amoniaco con 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquílico, por ejemplo, mono- y dimetilamina, mono- y dietilamina, propil- y butilaminas primarias y secundarias.

15. Las alquilaminas se pueden emplear, en caso dado, en forma de sus productos de partida alcohólicos y amoniaco, por ejemplo, metanol y amoniaco en lugar de las metilaminas. El alcohol sirve en éste caso simultáneamente como disolvente o diluyente para el glicérido de ácido graso a alimentar.

20. Con especial ventaja se emplea el amoniaco y sus productos de mono- dimetilsustitución como componente de aminación. Los glicéridos de ácidos grasos se alimentan convenientemente junto con el

25.  
30.



amoniaco o las aminas inferiores, o bién sus productos de partida al sistema de reacci3n.

5. La proporci3n cuantitativa de los componentes de reacci3n se ajusta de manera que, por kg de glic3rido de 3cidos grasos, se empleen 100 a 1000 g., preferentemente 300 a 800 g del componente de aminaci3n correspondiente, en forma fresca y recuperada.

10. Es conveniente calentar previamente los componentes de reacci3n, antes de su alimentaci3n al sistema de reacci3n, a 50 a 350°C.

La reacci3n se realiza en aparatos de hidrogenaci3n a presi3n, de trabajo continuo, con gas conducido en circuito.

15. Para la reducci3n se puede emplear hidr3geno t3cnicamente puro. Convenientemente se emplear3 3ste en un exceso que asciende a 50 hasta 500 veces la cantidad te3ricamente necesaria. Una parte del hidr3geno se puede sustituir por gases arbitrarios, inertes bajo las condiciones de reacci3n. El hidr3geno o bién la mezcla de hidr3geno-gas inerte se conduce convenientemente en circuito. La cantidad de gas en circulaci3n asciende preferentemente a 300 - 400 litros por hora, medida bajo la presi3n de trabajo correspondiente en cada caso.

20. Los productos del presente procedimiento se pueden emplear como agentes auxiliares de flotaci3n, agentes auxiliares para la construcci3n de carreteras, agentes protectores contra la corrosi3n y para la s3ntesis de productos de actividad superficial.

25.

30.



EJEMPLOS

5. Los siguientes ejemplos se efectuaron en un aparato de hidrogenación que se componía de un horno de presión, de 14 litros de capacidad, de un sistema de circulación de gas, de un refrigerador de agua y de un descompresor para la separación del hidrógeno y para descomprimir el producto de reacción.

10. La elaboración de los productos de reacción se efectuó separando primeramente el agua y las aminas inferiores, en la forma usual, por decantación o bien mediante tratamiento en vacío a la trompa de agua. En el producto en bruto, así obtenido, se determinó primeramente el índice amínico, es decir, la cantidad en hidróxido potásico, en mgs, que corresponde a la cantidad de ácido clorhídrico consumida en la formación de hidrocloreuro de 1 g de amina. Para determinar el rendimiento se destiló una parte alicuota del producto en bruto, se pesó el residuo de destilación y con la parte destilable se efectuó una determinación del índice amínico y una comprobación espectrográfica por resonancia magnética nuclear (NMR).

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

25. 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 el amasador con agua hasta formar una pasta rígida. La pasta se secó a 80°C y la torta só

30.

7 DIC. 1960



lida formada se molturó finamente y después de agregar 3 kg de grafito se prensó en forma de pastillas de 4 mm.

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

5.

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 4,2 kg de grafito y se prensó en forma de pastillas de 6 mm.

10.

#### EJEMPLO 1

15.

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 (250 atmósferas, 385 litros por hora) a 310°C. Después de alcanzarse ésta temperatura se alimentaron en el horno, por horas, 1 litro de aceite de coco tratado con tierras de blanqueo (Tierras de Fuller) (índice de acidez 15,4, índice de saponificación 259, índice de yodo 8,6) y 600 g de amoniaco de calidad técnica, calentados juntos antes previamente a 310°C. A través del descompresor se extrajo por hora aproximadamente 1,0 litro de producto de reacción. El producto de reacción se decantó de agua y mediante calentamiento en vacío a la trompa de agua hasta comenzar a hervir se liberó de las partes volátiles disueltas. El índice amínico del producto en bruto así obtenido ascendió a 269. Una muestra de 500 g del producto en bruto se destiló a través de una columna de 80 cm con cuerpos en

20.

25.

30.



5. forma de montura y dió un 81 % de parte destilable. El índice amínico del destilado ascendió a 297. La comprobación espectrográfica por NMR dió un contenido de un 93 % de amina de coco primaria y un 7 % de amina secundaria de distinta composición.

EJEMPLO 2

10. Se repitió el ejemplo 1 con excepción de que en lugar del amoniaco se alimentaron 600 g de metilamina de calidad técnica (al 97 %) por hora. Por hora se extrajeron aproximadamente 1,2 litros de producto de reacción. El producto en bruto elaborado como en el ejemplo 1 tenía el índice amínico 280 y dió en la destilación un 92 % de parte destilable con el índice amínico 284. La comprobación espectrográfica por NMR del destilado dió un contenido de un 95 % de N-metil-amina de coco y un 5 % de N,N-dimetil-amina de coco.

EJEMPLO 3

20. Se repitió el ejemplo 1 con la excepción de que en lugar del amoniaco se alimentaron 600 g de dimetilamina de calidad técnica (al 97 %) por hora. Se extrajeron unos 1,2 litros de producto de reacción, por hora. El producto en bruto elaborado como en el ejemplo 1 tenía un índice amínico de 218 y dió en la destilación un 89 % de parte destilable con un índice amínico de 238. La comprobación espectrográfica por NMR dió un contenido de un 66 % de N-metil-amina de coco y un 34 % de N,N-dimetil-amina de coco.

30.



EJEMPLO 4

Se repitió el ejemplo 1 con excepción de que la cantidad de aceite de coco alimentada se mezcló previamente respectivamente con 0,5 litros de metanol. Se obtuvieron unos 1,3 litros de producto de reacción, por hora. El producto en bruto elaborado como en el ejemplo 1 tenía un índice amínico de 264 y dió en la destilación un 84 % de parte destilable con un índice amínico de 285. La comprobación espectrográfica por NMR del destilado dió un contenido de un 50 % de amina de coco primaria y un 50 % de N-metil-amina de coco.

EJEMPLO 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 nitrógeno (250 atmósferas, 385 litros por hora) a 310°C. Después de alcanzarse esta temperatura se alimentaron en el horno, por hora, 1 litro de sebo hidrogenado (índice de acidez 5,5, índice de saponificación 198) y 700 g de amoniaco de calidad técnica, calentados previamente juntos a 310°C. A través del descompresor se extrajo aproximadamente 1,0 litro de producto de reacción, por hora. El producto en bruto, elaborado como en el ejemplo 1, tenía un índice amínico de 206 y dió durante la destilación un 88 % de parte destilable con un índice amínico de 213. La comprobación espectrográfica por NMR del destilado dió un contenido de un 90 % de amina de sebo primaria y 10 % de amina secundaria de



DIC. 1957

distinta composición.

EJEMPLO 6

5. Se repitió el ejemplo 5 con la excepción de que en lugar del amoniaco se alimentaron 700 g de metilamina de calidad técnica (al 97 %) por hora. Se extrajeron aproximadamente 1,2 litros de producto de reacción, por hora. El producto en bruto, elaborado como en el ejemplo 1, tenía un índice amínico de 197 y dió en la destilación un 92 % de parte
10. destilable con ún índice amínico de 203. La comprobación espectrográfica por NMR del destilado dió 5% de amina de sebo primaria, un 90 % de N-metil-amina de sebo y 5 % de N,N-dimetilamina de sebo.

EJEMPLO 7

15. Se repitió el ejemplo 5 con excepción de que en lugar de amoniaco se alimentaron por hora 700 g de dimetilamina de calidad técnica (al 97 %). Se extrajeron aproximadamente 1,2 litros de producto de reacción, por hora. El producto en bruto, elaborado como en el ejemplo 1, tenía un índice amínico de 174 y dió en la destilación un 90 % de parte
20. destilable con un índice amínico de 175. La comprobación espectrográfica por NMR del destilado dió un 60 % de N-metil-amina de sebo y un 40 % de N,N-dime
25. tilamina de sebo.

EJEMPLO 8

30. Se repitió el ejemplo 5 con la excepción de que la cantidad de sebo hidrogenado alimentada se mezcló respectivamente con 0,5 litros de metanol. Se extrajeron aproximadamente 1,2 litros de produc-



7 DIC. 1968

- to de reacción, por hora. El producto en bruto, elaborado según el ejemplo 1, tenía un índice amínico de 203 y dió en la destilación un 88 % de parte destilable con un índice amínico de 209. La comprobación espectrográfica por NMR del destilado dió un
5. 30 % de aminas de sebo primarias, y un 65 % de N-metil-amina de sebo, 5 % de N,N-dimetilamina de sebo.

EJEMPLO 9

- 12 litros de las pastillas de catalizador preparadas según 8 se introdujeron en un aparato de hidrogenación con un horno de 14 litros. A través del dispositivo de circulación de gas del aparato de hidrogenación se condujo primeramente nitrógeno bajo una presión de 50 atmósferas, mientras el horno se calentaba a 280°C. Agregando reducidas cantidades de hidrógeno al nitrógeno en circulación se redujo así lentamente la parte en cromato de cinc del catalizador, de manera que no se presentara ningún aumento de la temperatura digno de mención. El tratamiento reductor previo del catalizador se prolongó durante un periodo de tiempo de unas 50 horas. Después se sustituyó el gas en circulación por hidrógeno y el horno se calentó, a una presión de 250 atmósferas y una velocidad del gas en circulación de 385 litros por hora a 310°C. Después de alcanzarse ésta temperatura se alimentó en el horno 1 litro de sebo "Fancy" (sebo sin endurecer con un índice de acidez 19,9, índice de saponificación 197, índice de yodo 49,6) y 600 g de amoníaco de calidad técnica, calentados previamente juntos a 310°C. A través del
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



descompresor se extrajo aproximadamente 1,0 litro de producto de reacción, por hora. El producto en bruto, elaborado como en el ejemplo 1, tenía un índice amínico de 200 y dió durante la destilación un

5.

89 % de parte destilable con un índice amínico de 205. La comprobación espectrográfica por NMR del destilado dió un contenido de 95 % de aminas de sebo primarias y un 5 % de aminas secundarias de distinta composición.

10. EJEMPLO 10

Se repitió el ejemplo 9 con la excepción de que en lugar del amoniaco se alimentaron por hora 600 g de metilamina de calidad técnica (al 97 %). Se extrajeron a través del descompresor unos 1,2 litros de producto de reacción, por hora. El producto en bruto, elaborado como en el ejemplo 1, tenía un índice amínico de 204 y dió en la destilación un 92 % de parte destilable con un índice amínico de 206 y un índice de yodo de 52. La comprobación espectrográfica por NMR del destilado dió un contenido de un 95 % de N-metil-amina de sebo y un 5 % de N,N-dimetilaminas de sebo.

15.

20.

EJEMPLO 11

Se repitió el ejemplo 9 con la excepción de que en lugar del amoniaco se alimentaron por hora 700 g de dimetilamina de calidad técnica (al 97%). Se extrajeron aproximadamente 1,2 litros de producto de reacción, por hora. El producto de reacción, elaborado como en el ejemplo 1, tenía un índice amínico de 173 y dió en la destilación un 90 % de par-

25.

30.



7 DIC. 1961

te destilable con un índice amínico de 176. La comprobación espectrográfica por NMR del destilado dió un contenido de un 60 % de N-metil-amina de sebo y un 40 % de N,N-dimetilaminas de sebo.

5. EJEMPLO 12

- Se repitió el ejemplo 9 con la excepción de que la cantidad de sebo de Fancy alimentada se mezcló respectivamente con 0,5 litros de metanol. A través del separador de presión se extrajeron aproximadamente 1,2 litros de producto de reacción, por hora. El producto en bruto, elaborado como en el ejemplo 1, tenía un índice amínico de 206 y dió en la destilación un 93 % de parte destilable con un índice amínico de 212. La comprobación espectrográfica por NMR del destilado dió un contenido de un 35% de aminas de sebo primarias y un 65 % de N-metil-aminas de sebo.

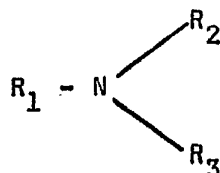
- Las ventajas que se logran con la invención consisten especialmente en que como productos de partida se pueden emplear las grasas y aceites naturales. De ésta manera se suprimen las etapas parciales del procedimiento, bastante costosas, necesarias para la preparación de las aminas de grasa. Es de destacar especialmente que el procedimiento según la presente invención permite también la preparación de productos de N-alquilación definidos de las aminas grasas de éste producto de partida relativamente barato en un procedimiento continuo de una sola etapa, y por lo tanto abre un camino para la preparación en escala técnica de éstos compuestos.



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 8 de diciembre de 1967 y bajo el número H 64.713 IVb/12; 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: "PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA OBTENCION DE AMINAS"; caracterizándose por lo siguiente:

1<sup>a</sup>.- Procedimiento continuo para la obtención de aminas, de fórmula general

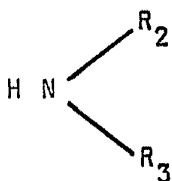


25. en la que  $R_1$  significa un resto alifático con 6 a 22 átomos de carbono,  $R_2$  y  $R_3$  significan átomos de hidrógeno o restos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, caracterizado porque los glicéricos de ácidos grasos se hacen reaccionar a una temperatura comprendida entre 200 y 400°C y a una presión de hidrógeno

30.



comprendida entre 50 y 400 atmósferas, en presencia de óxidos catalizadores divididos en partículas con amoniaco o aminas de fórmula



10. en la que  $R_2$  significa un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y  $R_3$  un átomo de hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la corriente de hidrógeno contiene una porción de gases inertes.

20. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 2ª, caracterizado porque la corriente gaseosa contiene una cantidad de hidrógeno superior entre 50 y 500 veces, la cantidad estequiométrica precisa para la reacción.

- 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 3ª, caracterizado porque los óxidos catalizadores son óxido de cinc-aluminio o cinc-cromo.

25. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 4ª, caracterizado porque el glicérido de ácidos grasos y el amoniaco o bién la amina se hacen reaccionar en una proporción ponderal de 1 : 0,1 hasta 1 : 1 preferentemente 1 : 0,3 hasta 1 : 0,8.

30. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones



ciones 1ª - 5ª, caracterizado porque se hace reaccionar amoniaco y sus productos de mono- y dimetilsustitución.

5. 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 6ª, caracterizado porque los reactantes se calientan previamente a 50 - 350°C.

10. 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 6ª, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre 200 y 350°C y a una presión comprendida entre 100 y 300 atmósferas.

9ª.- Procedimiento continuo para la obtención de aminas; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,  
HENKEL & CTE. GMBH.

7 DIC. 1968

GOMEZ ALONSO Y CIA  
S.p. Financiera y Comisaria S.p.A.