

P.- 45.475

Gd 1496

382152

24 AGO



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I.P.C.

CLASE 07

SUBCLASE C

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de FARBERWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT VORMALS
MEISTER LUCIUS & BRÜNING

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Frankfurt/Main, República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AMINAS SECUNDA-
RIAS ALIFATICAS SATURADAS"

(Clase Internacional C07c)

382152

Objeto del invento es un procedimiento pa-



ra la preparación de aminas secundarias alifáticas saturadas, por hidrogenación de nitrilos o mezclas de nitrilos con 8 a 22 átomos de carbono, insaturados o parcialmente insaturados, eventualmente en mezcla con aminas insaturadas o saturadas con la longitud de cadena citada, con simultánea separación de amoníaco, en presencia de catalizadores de hidrogenación de lecho fijo, el cual está caracterizado porque en una primera etapa de reacción se hidrogenan los productos citados a presiones de hidrógeno de 100 a 300 atmósferas manométricas y 100 a 200°C de modo continuo para formar una mezcla de aminas saturadas primarias, secundarias y terciarias, y se desamina de modo continuo esta mezcla en una segunda etapa de reacción, a 0-50 atmósferas manométricas y a temperaturas de 120 a 220°C, en presencia de catalizadores de hidrogenación, eventualmente con adición de hidrógeno.

Es sabido, a partir de la Memoria de Patente Alemana 1.280.243, que se pueden transformar nitrilos, tanto saturados como insaturados, por hidrogenación continua en presencia de un catalizador de lecho fijo de cobre-cromo sobre gel de sílice con elevado rendimiento, en las correspondientes aminas secundarias. Aquí, no tiene lugar un ataque sobre el doble enlace carbono-carbono en el caso de nitrilos insaturados. Por lo tanto con el fin de producir por ejemplo diestearilamina, se ha recurrido al estearilonitrilo como base de partida. No obstante, por razones económicas sería deseable partir de los nitrilos de ácidos grasos de sebo, más baratos, y poder llegar, con simultánea saturación del doble

382152

enlace olefínico, a las correspondientes aminas secundarias saturadas. Para ello son necesarias, sin embargo, dos reacciones diferentes:



5 1.- Hidrogenación del doble enlace olefínico junto con la hidrogenación del grupo nitrilo, para lo que son necesarias elevadas presiones;

2.- Formación de aminas secundarias con separación de amoníaco, para lo que son necesarias preferiblemente bajas presiones.

10 Estas dos condiciones pueden combinarse con dificultad entre sí en una única etapa de reacción, si se concede importancia a elevados rendimientos espacio-tiempo a la par que a un rendimiento simultáneamente elevado de aminas secundarias saturadas. En el caso de bajas presiones, con las cuales la formación de amina secundaria y la desaminación transcurren con elevado rendimiento espacio-tiempo, permanece sin atacar el doble enlace olefínico. Por el contrario, en el caso de elevadas presiones se satura, en efecto, el doble enlace olefínico, pero la desaminación para formar la amina secundaria no es de ningún modo satisfactoria. Además, para obtener un rendimiento lo más elevado que sea posible de amina secundaria, es necesario eliminar el amoníaco formado desde el equilibrio de reacción. En los procesos de preparación discontinuos conocidos, que se basan en someter tanto a nitrilos alifáticos de cadena larga con 8 - 22 átomos de carbono como también a las correspondientes aminas, o a las mezclas de nitrilos y aminas, a la hidrogenación catalítica a 7-70 atmósferas manométricas y 110-220°C, se elimina el amoníaco de acuerdo con dos métodos diferentes.

15

20

25

30

382152

21 OCT



De acuerdo con uno de los métodos, que se describe en la memoria de Patente Alemana 963.518, para la eliminación del amoníaco se descarga la mezcla del mismo con hidrógeno hasta la presión atmosférica y se introduce a presión, nuevamente, hidrógeno para la continuación de la hidrogenación o de la formación de amina secundaria. Este proceso se repite hasta que se ha alcanzado el deseado contenido de amina secundaria de al menos 80%. De acuerdo con el ejemplo 2 de esta memoria de patente, para la eliminación del amoníaco se descarga al menos seis veces y luego se continúa hidrogenando, cada vez de nuevo a 200°C y 14 atmósferas manométricas, con hidrógeno siempre de nueva aportación. De manera similar se procede de acuerdo con la memoria de Patente Británica 759291, alcanzándose a la par que un elevado gasto de catalizador solo rendimientos espacio-tiempo de 50 g/litro de catalizador/hora. También de acuerdo con la memoria de Patente USA 2.784.232 se trabaja de modo discontinuo en autoclave, de acuerdo con el principio de la descarga y de la hidrogenación a presión intermitentes, que precisa largo tiempo para su realización.

Otro método consiste en retirar la mezcla de amoníaco e hidrógeno continuamente desde el recipiente de hidrogenación puesto bajo presión, en eliminar el amoníaco por lavado, y en devolver el hidrógeno seco (memoria de Patente francesa 1.178.832).

Aparte del hecho de que los procedimientos anumerados consisten en procesos discontinuos con pequeño rendimiento espacio-tiempo, y de que el consumo de catalizador, de 0,4 a 3% (referido al producto de partida),

382152



es muy elevado, la desventaja principal consiste en que se debe eliminar el amoníaco desde el equilibrio de reacción de acuerdo con procedimientos muy largos, caros y en parte muy complicados. De este modo se pierde al mismo tiempo el hidrógeno indispensable para la hidrogenación.

Se ha encontrado ahora que se pueden obtener aminas secundarias saturadas alifáticas y sus mezclas, con elevado rendimiento espacio-tiempo a partir de nitrilos insaturados o a partir de mezclas de nitrilos saturados-insaturados, que contienen 8 a 22 átomos de carbono, o a partir de los nitrilos citados en mezcla con aminas insaturadas y saturadas con la cadena carbonada precisada, con simultánea separación de amoníaco, en presencia de catalizadores de hidrogenación de lecho fijo, si se lleva a cabo la reacción en dos etapas, hidrogenando, en la primera etapa, los nitrilos insaturados eventualmente junto con los productos que se acaban de citar, para formar una mezcla de aminas saturadas primarias, secundarias y terciarias, y desaminando esta mezcla en una segunda etapa en presencia de catalizadores de hidrogenación, transcurriendo cada una de las etapas bajo las condiciones óptimas para la correspondiente reacción.

El procedimiento de dos etapas de acuerdo con el invento se lleva a cabo en aparatos de hidrogenación, en los cuales los catalizadores están incorporados en forma fija. En la primera etapa de reacción resulta como producto previo una mezcla de aminas saturadas, que consiste por ejemplo en 40 a 50% de aminas primarias, en 40 a 50% de aminas secundarias y en 2 a 7% de aminas terciarias. En la segunda etapa de reacción aumenta entonces,



con separación de amoníaco, el contenido de aminas secundarias hasta por ejemplo 90%, y resultan las aminas secundarias saturadas de acuerdo con el invento. Mientras que el hidrógeno es conducido en circuito cerrado en la primera etapa, el hidrógeno no es indispensablemente necesario en la segunda etapa.

Las dos etapas de reacción se pueden llevar a cabo separadamente entre sí o se pueden combinar para formar un proceso continuo completo. En este caso, el amoníaco que se forma en la primera etapa pasa, junto con la mezcla de aminas de esta etapa, a la segunda etapa, y por lo tanto no necesita ser eliminado durante la reacción - tal como ocurre en los procedimientos discontinuos inicialmente citados -. Aparte de esta ventaja decisiva otra ventaja más consiste en que, a diferencia de la Patente Británica 759.291, no es necesario antes de la hidrogenación calentar los productos empleados en presencia de los catalizadores durante aproximadamente 1 hora hasta por encima de 100°C, con el fin de eliminar la humedad. Los productos de partida pueden contener en el presente invento hasta 5% de agua, sin que se perturbe el transcurso de la reacción.

En calidad de materiales de partida para las aminas secundarias que se pueden obtener de acuerdo con el procedimiento presente, pueden servir nitrilos de ácidos grasos insaturados, tal como se obtienen de acuerdo con procedimientos conocidos a partir de ácidos grasos insaturados tales como por ejemplo ácido undecilenoico, ácido oléico, ácido erucaico. Son especialmente apropiadas mezclas de nitrilos insaturados y saturados, que son

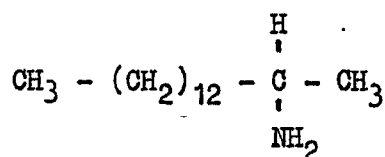
382152

24 AG



preparadas a partir de ácidos grasos superiores de grasas
y aceites tal como por ejemplo ácidos grasos de sebo, áci
dos grasos de coco, ácidos grasos de pepita de palma, áci
dos grasos de aceite de semilla de algodón, ácidos grasos
5 de aceite de tall, y ácidos grasos de aceite de pescado.
Eventualmente, se pueden presentar a empleo también mez-
clas sintéticas de nitrilos saturados e insaturados junto
con aminas saturadas e insaturadas. A estas pertenecen
también los nitrilos y aminas de la llamada serie "iso"
10 con cadena carbonada ramificada, tales como por ejemplo
2-etil-hexenil-nitrilo y iso-oxo-amina-C₁₃. En los pro-
ductos de base precisados, que están previstos para el
proceso de hidrogenación de acuerdo con el invento, el gru-
po amino y el grupo nitrilo pueden encontrarse tanto al
15 final de la cadena carbonada como también dentro de la ca-
dena. A las aminas con el grupo característico en la ce-
dena pertenecen las llamadas beta-aminas, tal como la si-
guiente amina C₁₅.

20



25

que puede ser transformada en una dialcoholamina secunda-
ria saturada en mezcla con un nitrilo de ácidos grasos
de sebo insaturados de acuerdo con el presente procedi-
miento de dos etapas.

30

En calidad de catalizadores entran en con-
sideración para la primera etapa de reacción prácticamen-
te todos los catalizadores de hidrogenación. Preferible-



mente, se emplean catalizadores de cobalto y níquel sobre Kieselgur. Estos contienen preferiblemente 45% de cobalto o 55% de níquel. Para la segunda etapa de reacción, - la desaminación - además de catalizadores de cobalto, sirven principalmente catalizadores de cobre-cadmio o de cobre-cromo, preferiblemente un catalizador de cobre-cromo-potasio resistente a la abrasión, de acuerdo con la memoria de Patente Alemana 1.280.243, que contiene 20 a 30% de cobre, 0,5 a 3% de cromo y 0,5 a 2% de potasio sobre un gel de sílice de poros anchos con una superficie específica de 250 a 350 m²/g en calidad de soporte. El consumo de catalizador se encuentra, en la primera etapa, en aproximadamente 0,03% de cobalto o 0,03% de níquel y, en la segunda etapa, en 0,015% de cobalto y 0,007% de cobre.

El procedimiento de acuerdo con el invento trabaja con elevado rendimiento espacio-tiempo. Este es en general de 500 a 1.500 g de amina por litro de volumen de catalizador/hora. Las temperaturas y presiones durante la reacción son variables dentro de amplios límites. En la primera etapa se trabaja a 100-300 atmósferas manométricas y 100-200°C, y en la segunda etapa a 0-50 atmósferas manométricas y 120-220°C.

Conduciendo de manera óptima la reacción, junto con el elevado caudal, se alcanzan rendimientos de aminas secundarias hasta de 90%.

Las aminas grasas secundarias preparadas de este modo son de color claro y prácticamente muy transparentes. Son empleadas como materiales de partida para la preparación de agentes auxiliares textiles, agentes desinfectantes, antiestáticos y bentonitas de amonio organófi-

las.

382152 24 AGO. 1970



Ejemplo 1. 1.300 g por hora de oleilonitrilo (índice de yodo -90) son conducidos de modo continuo en un horno de hidrogenación sobre 2.000 ml de un catalizador de cobalto dispuesto de modo fijo, que contiene 45% de cobalto sobre Kieselgur, a 200 atmósferas manométricas de presión de hidrógeno y a 160-165°C. De este modo se obtiene una mezcla de aminas, que consiste en 40% de aminas primarias, 57,5% de aminas secundarias y 2,5% de aminas terciarias y posee un índice de yodo de 2. El consumo de catalizador es de 0,02% de cobalto.

Esta mezcla de aminas es conducida de modo continuo en un segundo horno de hidrogenación a 200°C y 10 atmósferas manométricas, haciendo pasar simultáneamente 12 litros de hidrógeno por hora, sobre 2.000 ml de un catalizador de cobre, que contiene 25% de cobre, 0,6% de cromo y 1,1% de potasio sobre gel de sílice. Después de terminada la reacción, está presente una mezcla de aminas que contiene 90,3% de aminas secundarias, 5,9% de aminas primarias y 3,8% de aminas terciarias con un índice de yodo de 2. El consumo de catalizador es de 0,07% de cobre.

Ejemplo 2. Se rocían nitrilos de ácidos grasos de aceite de pescado con un índice de yodo de 100, con una carga de 1000 g por litro de volumen de catalizador y por hora, sobre 2000 ml de un catalizador de cobalto como en el ejemplo 1, a 180°C y 200 atmósferas manométricas, y se obtiene de este modo una mezcla de aminas a base de 67% de aminas secundarias, 25,5% de aminas primarias y 7,5% de aminas terciarias con un índice de yodo de 2. El consumo de catalizador es de 0,031% de cobalto.

La mezcla de aminas obtenida de este modo ^{24 AGU} es conducida de modo continuo, en un segundo aparato de hidrogenación a 200°C y 25 atmósferas manométricas, haciendo pasar al mismo tiempo 12 litros de hidrógeno por hora, sobre 2000 ml de un catalizador de cobre, igual que el ejemplo 1. Se obtiene una mezcla de aminas, que consiste en 86% de aminas secundarias, 5% de aminas primarias y 9% de aminas terciarias con un índice de yodo de 2. El consumo de catalizador es de 0,007% de cobre.



10 Ejemplo 3. Se conducen de modo continuo nitrilos de ácidos grasos de sebo con un índice de yodo de 58, con una carga de 1500 g por litro de volumen de catalizador por hora, sobre 18.000 ml de un catalizador de níquel con 55% de níquel sobre Kieselgur, a temperaturas de 170°C y 100 atmósferas manométricas de presión de hidrógeno, resultando una mezcla de aminas que contiene 58% de aminas secundarias, 36,5% de aminas primarias y 5,5% de aminas terciarias, con un índice de yodo de 2. El consumo de catalizador es de 0,029% de níquel.

20 Esta mezcla de aminas es rociada de modo continuo, en un segundo aparato de hidrogenación, sobre 18.000 ml de un catalizador de cobalto, que contiene 45% de cobalto sobre Kieselgur, a 190°C y 15 atmósferas manométricas de presión. Se obtiene una mezcla de aminas a base de 80,5% de aminas secundarias, 9,5% de aminas primarias y 10% de aminas terciarias con un índice de yodo de 1,5. El consumo de catalizador es de 0,015% de cobalto.

30 Ejemplo 4. Se conducen continuamente 75% de nitrilos de ácidos grasos de coco con un índice de yodo de 14 juntamente con 25% de dioleilamina con un índice de

382152



yodo de 80, con una carga de 1.000 g por litro de volumen
de catalizador y por hora, sobre 10.000 ml de un cataliza
dor de cobalto igual que en el ejemplo 1, a 160°C y 300
atmósferas manométricas. La mezcla de aminas obtenida se
5 compone de 56,0% de aminas secundarias, 41,5% de aminas
primarias y 2,5% de aminas terciarias con un índice de
yodo de 0,4. El consumo de catalizador es de 0,021% de
cobalto.

Esta mezcla es rociada continuamente, en un
10 segundo aparato, sobre 10.000 ml de un catalizador de co-
bre-cadmio, que contiene aproximadamente 25% de cobre y
5% de cadmio sobre gel de sílice, a 210°C y 0 atmósferas
manométricas de presión, haciendo pasar al mismo tiempo
40 litros por hora de hidrógeno. De este modo se obtiene
15 una mezcla de aminas de 85,0% de aminas secundarias, 10,5%
de aminas primarias y 4,5% de aminas terciarias con un
índice de yodo de 0,4. El consumo de catalizador es de
0,007% de cobre.

Ejemplo 5. Una mezcla de 40% de oleilonitri-
20 lo, 20% de dodecilnitrito y 40% de aminas grasas de sebo
con un índice de yodo total de 52, es conducida de modo
continuo, con una carga de 1.200 g/litro de volumen de
catalizador/hora, sobre 10.000 ml de un catalizador de
níquel igual que en el ejemplo 3, a 200 atmósferas mano-
25 métricas de presión de hidrógeno y 180°C.

La mezcla de aminas obtenida tiene un ín-
dice de yodo de 3 y consiste en 55% de aminas primarias,
40% de aminas secundarias y 5% de aminas terciarias. El
consumo de catalizador es de 0,018% de níquel.

30 Esta mezcla es introducida a través de una

válvula reductora de presión, de modo continuo, en un segundo horno de reacción, que contiene 10.000 ml de un catalizador de cobre-cromo igual que en el ejemplo 1.



5 La desaminación tiene lugar a 10 atmósferas manométricas y 180°C con adición de hidrógeno. Resulta - una mezcla de aminas a base de 88% de aminas secundarias, 5% de aminas primarias y 7% de aminas terciarias. El consumo de catalizador es de 0,05% de cobre.

10 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 14 de Agosto de 1.969, bajo el Nº P 19 41 290.9, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

REIVINDICACIONES

20

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25

1.- Procedimiento para la preparación de aminas secundarias alifáticas saturadas por hidrogenación de nitrilos o mezclas de nitrilos insaturados o parcialmente insaturados con 8-22 átomos de carbono, eventualmente en mezcla con aminas saturadas o insaturadas con la longitud de cadena citada, con simultánea separación de

30
19-8-70

382152

24 AGO



amoníaco, en presencia de catalizadores de hidrogenación de lecho fijo, el cual está caracterizado porque en una primera etapa de reacción se hidrogenan los nitrilos citados con presiones de hidrógeno de 100-300 atmósferas manométricas y a 100-200°C, de modo continuo, para formar una mezcla de aminas saturadas primarias, secundarias y terciarias, y se desamina esta mezcla de modo continuo en una segunda etapa de reacción a 0-50 atmósferas manométricas y a temperaturas de 120-220°C en presencia de catalizadores de hidrogenación, eventualmente con adición de hidrógeno.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las dos etapas de reacción están conectadas en serie directamente entre sí, y se llevan a cabo de modo totalmente continuo.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en la primera etapa se emplean catalizadores de níquel o cobalto.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se utilizan catalizadores que contienen 45% de cobalto o 55% de níquel sobre Kieselgur.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en la segunda etapa de reacción se emplean catalizadores que contienen cobre.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque encuentran utilización catalizadores de cobre-cromo-potasio o catalizadores de cobre-cadmio.

7.- Procedimiento para la preparación de aminas secundarias alifáticas saturadas.

19-8-70

382152

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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



5

24 AGO. 1970

Madrid,

P.A.

Alberto de Llanos
Por Poder

19-8-70 RMM