

28



Como divisional de la Patente de Invención
n.º 396.663

Int. Cl. C10G 423766

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

RESIDENCIA: 135 East 42nd Street, NEW YORK,

New York, 10017, U.S.A.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION
A BAJA TEMPERATURA DE HIDROCARBUROS NITRA
DOS U OXIGENADOS"

fb. solicitud
Prioridad: Patente estadounidense n.º 87.598 del 6.11.70



28 FEB. 1914

1 Esta invención se refiere a composiciones catalí-
ticas mejoradas. En especial, se refiere a catalizadores
mejorados de metales del Grupo VIIb y VIII sobre carbón,
que presenten una actividad estabilizada y una mayor resis-
5 tencia a ser triturados por compresión.

 Los metales del Grupo VIIb y VIII del Sistema Pe-
riódico han sido empleados como componentes catalíticos y
son interesantes en diversos procedimientos que comprenden
la hidrogenación y hasta ahora han sido sugeridos varios méto-
10 dos de manufactura de los mismos. Habitualmente, estos ca-
talizadores de hidrogenación son formulaciones heterogéneas
en las que el metal catalíticamente activo del Grupo VIIb
u VIII forma un componente menor del catalizador y está dis-
tribuido sobre una variedad de soportes, de los que son
15 ilustrativos el carbón, alúmina, sílice, aluminosilicatos
y similares. El soporte como componente del catalizador he-
terogéneo en muchos casos puede proporcionar inicialmente
una actividad y una resistencia mecánica aceptables. Sin
embargo, como el agua es un subproducto de muchas reaccio-
20 nes de hidrogenación en las que intervienen compuestos or-
gánicos, los catalizadores heterogéneos son fácilmente
ablandados conduciendo a la desintegración o al envenena-
miento del catalizador a temperaturas de procesado relati-
vamente bajas, de manera que la actividad declina progre-
sivamente haciendo con ello que los catalizadores actual-
25 mente existentes sean escasamente atractivos para las ope-
raciones a escala industrial.

 Mediante esta invención es posible proporcionar una
composición catalítica que presenta una prolongada duración
30 catalítica, actividad estabilizada y elevada resistencia a



1 la compresión .

Esta invención proporciona un método para la preparación de un catalizador con una larga duración catalítica, en el que el catalizador es sometido a una etapa de estabilización que no influye adversamente sobre la actividad catalítica.

5 La invención también puede proporcionar un proceso de hidrogenación realizado en presencia de un catalizador que posee una actividad estabilizada y una gran resistencia a la compresión..

10 En términos generales, un aspecto de esta invención se refiere a un método para estabilizar un catalizador de metal del Grupo VIIb u VIII sobre carbón, que consiste en calentar el catalizador durante 1 hora como mínimo, a una temperatura de 500 a 1200°F (260 a 649°C), en presencia de un gas no oxidante. Preferiblemente, el catalizador de metal del Grupo VIIb u VIII sobre carbón se calienta a una temperatura de 700 a 1100°F (371 a 593°C), durante un periodo de 2 a 8 horas, en presencia de hidrógeno.

15 Otro aspecto de esta invención se refiere a la hidrogenación a baja temperatura de hidrocarburos C₆ a C₂₅, nitrados u oxigenados, a la amina y alcohol correspondientes, en el que el hidrocarburo y el hidrógeno se ponen en contacto con un catalizador constituido por un metal del Grupo VIIb u VIII sobre carbón, tratado térmicamente durante 1 hora como mínimo, a una temperatura de 500 a 1200°F (260 a 649°C), en presencia de un gas no oxidante.

20 Un aspecto especialmente preferido de esta invención se refiere a la producción de alquil(secundario)-aminas primarias por reacción de mono-nitroparafinas secunda-

25
30



1 rias con hidrógeno, en presencia de un catalizador de paladio en carbón, estabilizado en la forma antes indicada.

De acuerdo con un aspecto de esta invención, los catalizadores estabilizados comprenden alrededor de 0,1 a 10,0 % en peso de un metal del Grupo VIIb u VIII, preferiblemente de 0,5 a 2,0 % en peso, soportado sobre una base de carbón activo. Son ilustrativos de los metales aquí considerados los siguientes: renio, platino, paladio, rodio y rutenio. También se consideran las combinaciones de metales como platino-renio. Los metales especialmente preferidos son el paladio, el platino y el renio.

Los carbones activos como componentes del catalizador heterogéneo representan una clase de materiales conocidos que son habitualmente preparados a partir de hulla, cok de petróleo, materiales animales o vegetales. La materia prima es carbonizada primero calentándola a temperaturas del orden de 600 a 1200°F (315 a 649°C) en una atmósfera no oxidante y después activando en una corriente de vapor de agua que contiene una pequeña cantidad de aire o de vapor de agua sobrecalentado a temperaturas de 1200 a 1700°F (649 a 927°C). Además, para aumentar el volumen de poros y la superficie específica, este tratamiento activante introduce oxígeno en la superficie del carbón, que es retenido en diversas formas generalmente descritas como óxidos superficiales. Estas superficies de carbón parcialmente oxidadas son hidrofílicas y permiten beneficiosamente el mojado del carbón activo con las soluciones acuosas impregnantes del metal del Grupo VIIb u VIII.

En una realización específica de esta invención, se prefiere que los carbones activos posean un contenido en



1 cenizas inferior al 5 % en peso y especialmente inferior al
2 % en peso. Los carbones activos con un contenido en cenizas inferior al 5 % en peso también representan una clase
5 de materiales comerciales conocidos como agentes de tratamiento del agua y absorbentes de los gases hidrocarbonados de bajo peso molecular. El contenido en cenizas del carbón activo es determinado haciendo arder el carbón al rojo brillante, quedando un residuo de óxidos inorgánicos de silicio, aluminio, hierro, calcio y magnesio y trazas de titanio, sodio y algunas veces níquel y vanadio. Como también
10 se sabe, el carbón activo puede ser tratado al ácido, por ejemplo, con ácido clorhídrico para dar un contenido en cenizas inferior al 2 %, en las que el residuo de óxido inorgánico predominante es sílice. En general, los carbones activos antes descritos y empleados como soportes del catalizador en esta invención son convenientemente utilizados en
15 forma de gránulos o extruídos. El carbón activo que forma el soporte del catalizador heterogéneo estabilizado por el método de esta invención tiene una superficie específica elevada, típicamente del orden de unos 800 a 1400 m²/g.

20 Para preparar los catalizadores heterogéneos estabilizados de esta invención, el carbón activo es impregnado con una solución acuosa de la sal. Ilustrativamente se proporciona un metal, como platino, poniendo en contacto el carbón activo con una solución acuosa de ácido cloroplatínico y etilendiamina. En el caso en que se considere un catalizador de paladio, se introducen en el carbón activo
25 soluciones acuosas de cloruro de paladio o de nitrato de paladio. Después de mezclar íntimamente la solución impregnante y el carbón, se realiza el secado a temperaturas de

30



1 200 a 250°F (93 a 121°C) y se recupera una composición de
platino o paladio sobre carbón, catalíticamente activa. De
forma similar se introducen otros metales del Grupo VIII
5 como rodio o rutenio y del Grupo VIIb como renio, propor-
cionando con ello los catalizadores heterogéneos posterior-
mente estabilizados mediante esta invención.

La combinación preparada de la forma indicada aun-
que inicialmente posee gran actividad catalítica y resisten-
cia a la compresión, cuando se emplea como catalizador de
10 hidrogenación pierde progresivamente actividad dentro de
cortos periodos de tiempo al ser expuesta al agua subprodu-
cida en la reacción. Ahora se ha encontrado que tratando
térmicamente el catalizador durante periodos de tiempo com-
prendidos entre 1 hora como mínimo y 24 horas como máximo y
15 preferiblemente entre 2 y 8 horas, a temperaturas que osci-
lan entre 500 y 1200°F (260 y 649°C) preferiblemente entre
700 y 1100°F (371 y 593°C) en una atmósfera no oxidante, se
proporciona al catalizador una actividad estabilizada y una
prolongada resistencia a la compresión. Se cree que el tra-
20 tamiento reduce y elimina los óxidos de la superficie y
vuelve al catalizador más hidrófobo. Puede utilizarse una
pluralidad de ambientes no oxidantes tales como gases como
nitrógeno, metano, argon, helio, neón, etano y propano. En
una realización muy preferida, la atmósfera no oxidante es
25 un ambiente de hidrógeno o mezclas de hidrógeno e hidrocar-
buros ligeros, obteniéndose esta última atmósfera, por ejem-
plo, en los gases procedentes de las unidades de reformación
catalítica. Se ha encontrado que el ambiente preferido, es
decir una atmósfera reductora de hidrógeno, da lugar a cata-
30 lizadores superiores que poseen una actividad catalítica



1 prolongada y aumentada durante el uso, en el transcurso de
las reacciones de hidrogenación que producen copiosas can-
tidades del subproducto agua y especialmente cuando el tra-
tamiento térmico ha sido realizado a temperaturas de 700 a
5 1100°F (371 a 593°C). En general, el tratamiento térmico en
una atmósfera no oxidante se realiza bajo presiones ambien-
tales de 0 a 1000 psig (0 a 70 kg/cm² manométricos) y prefe-
riblemente de 300 a 700 psig (21 a 49 kg/cm² manométricos).
Inversamente, las condiciones oxidantes, como la presencia
10 de aire y oxígeno, durante el tratamiento térmico conduce
a un rápido ablandamiento del catalizador antes de su em-
pleo y a la desactivación cuando se emplea en reacciones en
las que el agua es un subproducto.

15 Un método de estabilización del catalizador con-
siste en hacer pasar una corriente gaseosa de gas no oxi-
dante sobre un lecho del catalizador y a través del seno
del mismo, a las temperaturas y presiones antes citadas,
en cuyo método el gas es introducido a una velocidad de 50
pies³ standard por hora y por pie² de sección transversal
20 del reactor, como mínimo, (15,2 m³/m²/h), durante un perio-
do de 1 hora por lo menos y preferiblemente durante 2 a 8
horas.

25 Los catalizadores estabilizados de metales de los
Grupos VIIb u VIII sobre carbón son especialmente adecuados
para su empleo como catalizadores de hidrogenación en las
reacciones de conversión a baja temperatura, realizadas a
100-450°F (38-232°C), bajo presiones de hidrógeno de 10 a
300 atmósferas y velocidades espaciales horarias del líqui-
do de 0,2 a 20, que implican la reducción de hidrocarburos
30 parafínicos u olefínicos C₆ a C₂₅, nitrados u oxigenados,



1 a aminas y alcoholes, en las que el agua es un subproducto
de la reacción. Son ilustrativas de las reacciones de hidro-
genación que emplean los catalizadores estabilizados la re-
ducción de mono-nitroparafinas a alquil(secundario)aminas
5 primarias y alquil(secundario)aminas secundarias, oximas a
aminas, nitroolefinas a aminas, ácidos grasos a alcoholes
y nitroacetonas, nitroalcoholes y nitronitratos a aminoalcoho-
les.

10 En una reacción preferida a baja temperatura, el
catalizador estabilizado es empleado en un proceso para la
producción de alquil(secundario)aminas primarias por reac-
ción con hidrógeno de una mono-nitroparafina que contiene
de 6 a 25 átomos de carbono. Las mono-nitroparafinas consi-
deradas en este procedimiento constituyen nitro-n-parafinas
15 secundarias en las que el grupo nitro está situado al azar
a lo largo de la cadena carbonada sobre un átomo distinto
del terminal. Las mono-nitroparafinas ilustrativas son
2 ó 3-nitrohexano, 2, 3 ó 4-nitroheptano, 2, 3 ó 4-nitro-
octano, 2, 3, 4 ó 5-nitrodecano, 2, 3, 4, 5 ó 6-nitrounde-
20 cano, 2, 3, 4, 5 ó 6-nitrododecano, 2, 3, 4, 5, 6 ó 7-nitro-
tridecano, 2, 3, 4, 5, 6 ó 7-nitrotetradecano, 2, 3, 4, 5,
6, 7, 8 ó 9-nitrooctadecano y mezclas de las mismas, por
ejemplo mezclas de nitroparafinas C₁₀-C₁₄. Las mono-nitro-
parafinas aplicables se preparan por contacto de un hidro-
25 carburo parafínico C₆-C₂₅, preferiblemente un hidrocarburo
de cadena lineal, en fase líquida, con un agente de nitra-
ción vaporizado como dióxido de nitrógeno o ácido nítrico,
a una temperatura que oscila entre unos 250 y 500°F (121 y
260°C), entre 1 y 20 atmósferas.

30 La reacción de nitración ilustrativa brevemente



1 indicada en lo que antecede, ya sea realizada de forma con-
tinua o discontinua, se deja transcurrir generalmente hasta
que se ha convertido alrededor del 5 al 50 % de la parafina,
dando un producto nitrado crudo que contiene alrededor de 5
5 a 45 % de mono-nitroparafina y de 95 a 50 % de parafina que
no ha reaccionado, junto con cantidades menores de cetona;
alcohol, ácido carboxílico y compuestos polifuncionales
C₆-C₂₅. Las mono-nitroparafinas así preparadas, si se de-
sea, pueden ser separadas y recuperadas del producto crudo,
10 por ejemplo por destilación y posteriormente hidrogenadas a
la amina correspondiente, realizándose convenientemente la
reacción en presencia de un diluyente hidrocarbonado para-
fínico C₆-C₂₅. Alternativamente, el material crudo puede
ser directamente hidrogenado, con lo que la parafina que no
15 ha reaccionado constituye el medio de reacción. El producto
nitrado crudo también puede ser lavado con un producto
cáustico, por ejemplo bicarbonato sódico, hidróxido amónico,
hidróxido sódico o hidróxido potásico, para eliminar los
subproductos ácidos después de la nitración y antes de la
20 hidrogenación. Cuando la alimentación de nitroparafina es
proporcionada sustancialmente exenta de subproductos ácidos
o contaminantes, puede omitirse la neutralización.

25 En una forma preferida de la invención, las nitro-
parafinas son reducidas a alquil(secundario)aminas prima-
rias en presencia de un catalizador estabilizado de metal-
carbón, a temperaturas comprendidas entre unos 100° y 450°F
(38 y 232°C) y preferiblemente entre 200 y 400°F (93 y
204°C), bajo presiones de hidrógeno que oscilan entre unas
10 y 300 atmósferas y preferiblemente entre 20 y 40 atmós-
30 feras. La reacción es de carácter exotérmico y unas tempe-



1 raturas superiores a 450°F (232°C) son perjudiciales para
la formación de las aminas primarias. A temperaturas supe-
2 riores a 450°F (232°C) aumenta considerablemente la forma-
ción de aminas secundarias. Cuando se desea la obtención
5 de aminas secundarias, solas o en mezcla con aminas prima-
rias, los catalizadores estabilizados de platino o renio
sobre carbón dirigen beneficiosamente la selectividad en es-
ta dirección. Las proporciones de nitroparafina a cataliza-
dor no son críticas y las proporciones-óptimas son fácilmen-
10 te determinadas por experimentación. En general, cuanto ma-
yor sea la relación de catalizador a compuesto nitrado, más
rápida es la reacción.

15 Se ha encontrado que el uso de paladio como metal
conduce a una mayor selectividad en la producción de aminas
primarias en comparación con la producción de aminas secun-
darias que cuando se emplea como catalizador otros metales
de esta invención.

20 El procedimiento descrito anteriormente es aplica-
ble a operaciones continuas o discontinuas. Unos reactores
adecuados pueden ser cargados y presurizados, empleando pre-
feriblemente agitación y se deja transcurrir la reacción
controlándola mediante la presión de hidrógeno. Alternati-
vamente, se pueden emplear operaciones continuas en las que
25 se hace pasar la nitroparafina a través y sobre el cataliza-
dor, en presencia de hidrógeno y bajo las condiciones de
temperatura y presión antes mencionadas y a velocidades es-
paciales que oscilan entre 0,2 y 20 v/v/h aproximadamente.

30 En la recuperación de la amina pueden emplearse
procedimientos de recuperación convencionales, como desti-
lación del producto de reacción crudo por fraccionamiento



1 por etapas. Alternativamente, la amina puede ser convertida
en primer lugar y después recuperada como sal de amina por
reacción con un ácido inorgánico, seguido de otro tratamien-
to de la sal de amina con álcali y finalmente de recuperación
5 de la amina primaria por destilación. Las aminas producidas
por este procedimiento pueden ser empleadas como agentes de
desmoldeo, estabilizantes de las emulsiones contra sucesi-
vas operaciones de congelación-fusión, agentes dispersantes
de pigmentos, catalizadores de poliuretano y agentes anti-
10 aglutinantes y anti-polvo. Su empleo también está indicado
como inhibidores de la corrosión, agentes de control de las
bacterias perjudiciales, dispersantes de lodos y como deter-
gentes y anticongelantes en las gasolinas.

15 Las reacciones de hidrogenación ilustrativas antes
señaladas, realizadas a temperaturas de unos 100 a 450°F
(38 a 232°C), bajo presiones de hidrógeno de 10 a 300 atmós-
feras y velocidades espaciales horarias del líquido de 0,2
a 20,0 aproximadamente, al cabo de un periodo de tiempo pro-
longado de funcionamiento pueden producir la desactivación
20 parcial del catalizador. La regeneración del catalizador se
consigue fácilmente poniéndolo de nuevo en contacto con una
corriente de gas no oxidante, preferiblemente hidrógeno, en
las condiciones de temperatura y tiempo citadas para la es-
tabilización inicial, de tal forma que se restaure la acti-
25 vidad catalítica. El tratamiento térmico inicial y la sub-
siguiente regeneración pueden ser efectuados in situ dentro
del reactor de conversión.

30 Con objeto de ilustrar con más detalle la natura-
leza de esta invención y la manera de llevarla a la prácti-
ca, presentamos los siguientes ejemplos. En estos ejemplos,



1 se indica la mejor forma de realización considerada.

EJEMPLO 1

5 Se prepara una combinación de paladio sobre carbón activo disolviendo 10 g de cloruro de paladio en 100 cc de agua, 100 cc de hidróxido amónico concentrado y 400 cc de alcohol metílico y agregando la solución resultante a 594 g de gránulos de carbón activo extruídos de 5/32" (4 mm) que existen en el mercado, a unos 32°F (0°C) y agitando suavemente la mezcla durante 1 hora. A continuación los sólidos se recuperan por filtración y se secan a 135°F (57°C) durante 16 horas y posteriormente a 220°F (104°C) durante 6 horas en corriente de nitrógeno. Se recupera un catalizador constituido por 574 g de paladio al 0,97 % en peso sobre carbón activo.

15 Una muestra de 54 g del catalizador anterior se trata térmicamente en un reactor de 1 pulgada (2,5 cm) de diámetro a 450°F (232°C), durante 4 horas, en una corriente de hidrógeno que pasa a un caudal de 1-2 pies³/hora (28-56 litros/h) a 600 psig (42 kg/cm² manométricos), marcándose como Catalizador A.

20 Otras dos muestras de 54 g del catalizador se calientan a 1050°F (566°C) durante 4 horas, en una corriente de hidrógeno que pasa a un caudal de 1-2 pies³/hora (28-56 litros/h) a 600 psig (42 kg/cm² manométricos) y se marcan como Catalizadores B y C.

25 Un material de alimentación C₁₀-C₁₄, constituido por 14,6 % en peso de n-parafina nitrada, 82,1 % en peso de n-parafina, 0,4 % en peso de cetona y 2,9 % en peso de parafina difuncional, es introducido a un caudal de 100 g/hora en un reactor de hidrogenación que contiene 54 g de

30



1 Catalizador A y en otro reactor de hidrogenación que contiene
ne 54 g de Catalizador B, manteniendo cada uno de los reacto-
tores a una temperatura de 275°F (135°C) y 600 psig (42 kg/
cm² manométricos) de hidrógeno. El análisis del producto
5 después de 60 horas de funcionamiento empleando el catali-
zador A indica que este catalizador ha perdido el 11 % de
su actividad entre la duodécima y la cuadrigésimo octava ho-
ra de funcionamiento. En las mismas condiciones de operación,
10 el Catalizador B demuestra que su actividad ha sido estabi-
lizada al permanecer dentro del 4 % de su actividad durante
un periodo de 12 a 48 horas en la conversión de la nitro-
parafina en amina primaria.

15 El material de alimentación de n-parafina nitrada
C₁₀-C₁₄ es introducido en un reactor de hidrogenación que
contiene 54 g de Catalizador C, mantenido a una temperatura
de 275°F (135°C) y a una presión de hidrógeno de 600 psig
(42 kg/cm² manométricos), a un caudal de hidrógeno de 1,5
a 2,0 pies³/hora (42 a 56 litros/h), donde la alimentación
se introduce a un caudal de 130 g/hora. Después de un pe-
20 riodo de 80 horas de funcionamiento, el Catalizador C no
presenta desactivación.

EJEMPLO 2

25 Se prepara una combinación de paladio sobre carbón
activo disolviendo 6,7 g de cloruro de paladio en 70 cc de
agua a la que se añaden 100 cc de hidróxido amónico concen-
trado y 240 cc de alcohol metílico. Esta solución se agrega
a 490 g de gránulos comerciales de carbón activo de 1/8"
(3,1 mm), con un contenido en cenizas del 3,51 %. La mezcla
se agita suavemente durante 1 hora a 32°F (0°C) y a conti-
30 nuación se recuperan los sólidos por filtración y se secan



1 a 220°F (104°C) durante 4 horas, en corriente de nitrógeno.

5 El catalizador constituido por 0,92 % en peso de paladio en carbón activo, calculado por análisis químico, es recuperado y marcado como Catalizador D. La resistencia a la compresión de este catalizador es de 14,3 libras (6,4 kg) y es determinada midiendo la fuerza requerida para triturar el gránulo de catalizador entre dos planchas paralelas a medida que se aplica lentamente una fuerza.

10 Una muestra de 57 g del Catalizador D se trata térmicamente en un reactor de 1" (2,5 cm) de diámetro a 500°F (260°C), durante 2 horas, en una corriente de hidrógeno que pasa a un caudal de 1,5 a 2 pies³/hora (42 a 56 litros/h), a 600 psig (42 kg/cm² manométricos), y se marca como Catalizador E.

15 Otra muestra de 58 g del Catalizador D se calienta a 950°F (510°C) durante 2 horas, en una corriente de hidrógeno que pasa a un caudal de 1 a 2 pies³/hora (28 a 56 litros/h) a 600 psig (42 kg/cm² manométricos) y se marca como Catalizador F.

20 Un material de alimentación C₁₀-C₁₄ como el del Ejemplo 1 se introduce a un caudal de 125 cc/h en un reactor de hidrogenación que contiene 60 g de Catalizador D y en otro reactor que contiene 57 g de Catalizador E, estando mantenido cada uno de los reactores a una temperatura de 275°F (135°C) y 600 psig (42 kg/cm² manométricos) de hidrógeno. El análisis del producto de la alimentación que se ha puesto en contacto con el Catalizador D indica que este catalizador se desactiva rápidamente con el tiempo de funcionamiento y pierde el 11 % de su actividad entre la octava y la vigésimo octava hora de funcionamiento. El análisis del

25

30

28 FEB



1 producto de la alimentación puesta en contacto con el Cata-
lizador E indica que este catalizador no ha perdido activi-
dad al cabo de 40 horas de funcionamiento.

5 De manera similar se evalúan 58 g de Catalizador
F con un material de alimentación que se introduce a un cau-
dal de 125 cc/h y 275°F (135°C). El Catalizador F no evi-
dencia desactivación con el tiempo de funcionamiento y el
análisis del producto demuestra la elevada selectividad del
10 catalizador, ya que se producen 9,7 miliequivalentes de
amina primaria por gramo de producto, junto con cantidades
insignificantes de amina secundaria. Cuando las condiciones
de procesado con Catalizador F se modifican a 225°F (107°C)
y un caudal del líquido de 60 cc/h, de nuevo se obtiene una
15 elevada conversión sin desactivación con el tiempo de fun-
cionamiento. La resistencia a la compresión de los Catali-
zadores E y F después del uso registrado anteriormente es
respectivamente de 20 y 16 libras (9,1 y 7,2 kg).

EJEMPLO 3

20 Se mezclan 1800 g de gránulos comerciales de car-
bón activo, con un diámetro de 1/8" (3,1 mm) y un contenido
en cenizas del 3,51 %, con 5 litros de una solución prepa-
rada mezclando 3 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado
con 7 volúmenes de agua. Después de digerir el material du-
rante 2 días a 140°F (60°C), la solución se filtra para se-
25 parar el carbón activo y el sólido se lava a fondo hasta
que las aguas de lavado están exentas de ion cloruro. El
contenido en cenizas del carbón lavado al ácido y seco es
de 1,37 % en peso, constituido predominantemente por sílice
junto con cantidades menores de hierro, magnesio, calcio y
30 titanio.



1 Al carbón activo seco se añaden 25,7 g de cloru-
ro de paladio en 200 cc de hidróxido amónico concentrado
junto con 140 cc de agua y 1000 cc de alcohol metílico. Des-
pués de agitar a fondo la mezcla, el sólido recuperado se
5 seca a 140°F (60°C) y en corriente de nitrógeno. Una mues-
tra del catalizador es posteriormente tratada térmicamente
a 700°F (371°C) y una corriente de nitrógeno durante 4 ho-
ras a la presión atmosférica. El material catalítico pre-
senta un contenido en paladio del 1,08 % en peso y tiene
10 una resistencia a la compresión de 20 libras (9,1 kg).

Se introduce un material de alimentación C₁₀-C₁₄
como en el Ejemplo 1 a un caudal de 88 cc/h en un reactor
que contiene 41 g del catalizador, mantenido a una tempera-
tura de 210-220°F (99-104°C) y 600 psig (42 kg/cm² manomé-
tricos) de hidrógeno. El análisis del producto da 4,4 mili-
15 equivalentes de amina primaria por gramo de producto y
0,0 miliequivalentes de amina secundaria. Aumentando la tem-
peratura del reactor a 280-290°F (138-143°C) y el caudal a
140 cc/h, se obtiene un producto cuyo análisis da 5,3 mili-
20 equivalentes de amina primaria y 0,2 miliequivalentes de
amina secundaria.

Otra muestra del catalizador tratada térmicamente
a 700°F (371°C) bajo nitrógeno es de nuevo tratada térmica-
mente a 950°F (510°C) durante 2 horas, en una corriente de
25 hidrógeno que pasa a un caudal de 1-2 pies³/hora (28-56 li-
tros/h) a 600 psig (42 kg/cm² manométricos). La alimenta-
ción C₁₀-C₁₄ mencionada se introduce a un caudal de 85 cc/
hora en un reactor que contiene 40 g del catalizador, man-
tenido a 210-220°F (99-104°C) y 600 psig (42 kg/cm² manomé-
tricos) de hidrógeno. El análisis del producto da 5,0 mili-
30



1 equivalentes de amina primaria por gramo de producto y
0,1 miliequivalentes de amina secundaria. Aumentando la
temperatura de reacción a 280-290°F (138-143°C) y el cau-
dal a 140 cc/h, se obtiene un producto cuyo análisis da
5 6,7 miliequivalentes de amina primaria y 0,2 miliequiva-
lentes de amina secundaria.

Otra muestra de 400 g del catalizador tratada tér-
micamente a 700°F (371°C) bajo nitrógeno, se introduce en
un reactor tal que la profundidad del lecho es de 10"
10 (25 cm) y el material de alimentación se introduce a una
velocidad espacial horaria del líquido de 0,50, el hidró-
geno se introduce a 10 pies³/hora (283 litros/h), la pre-
sión de hidrógeno es de 580 psig (41 kg/cm² manométricos)
y la temperatura es de 300-350°F (149-177°C). La reacción
15 se efectúa durante un periodo de 6 semanas y da los si-
guientes resultados. Al final de la primera semana, el aná-
lisis del producto indica 9,4 miliequivalentes de amina
primaria y 0,9 miliequivalentes de amira secundaria; en la
segunda semana, 9,3 miliequivalentes de amina primaria y
20 0,5 miliequivalentes de amina secundaria; en la tercera se-
mana, 9,4 miliequivalentes de amina primaria y 0,4 mili-
equivalentes de amina secundaria; en la sexta semana, 8,9
miliequivalentes de amina primaria y 0,4 miliequivalentes
de amina secundaria. Como puede verse, el tratamiento tér-
mico le comunica al catalizador una actividad prolongada
25 y selectividad hacia la conversión de la nitroparafina en
amina primaria, con una mínima formación de amina secunda-
ria. Al cabo de 6 semanas de uso como se ha descrito, el
catalizador presenta sorprendentemente una mayor resisten-
30 cia a la compresión de 22,7 libras (10,3 kg) y tiene una



1 gran selectividad hacia las alquil(secundario)aminas pri-
marias, ya que el 92 % de la nitroparafina convertida forma
amina primaria.

EJEMPLO 4

5 Se prepara otro catalizador en la forma descrita
en el Ejemplo 3 y el análisis indica que contiene 0,97 %
en peso de paladio sobre un carbón activo con un contenido
en cenizas de 1,84 % además del paladio y una superficie
específica de 1288 m²/g. En un reactor de hidrogenación se
10 introducen 337 g de este catalizador, que ha sido tratado
térmicamente con nitrógeno a 700°F (371°C) y se introduce
un material de alimentación de n-parafina C₁₀-C₁₄ como en
el Ejemplo 1, a un caudal de 1,1 volúmenes de alimentación
de líquido por libra de catalizador y por hora (2,4 volúme-
15 nes/kg/h), bajo una presión de hidrógeno de 600 psig
(42 kg/cm² manométricos) y un caudal de hidrógeno de 10
pies³/hora (283 litros/h). La resistencia a la compresión
inicial del catalizador fue medida en 18 libras (8,1 kg)
y después de haber sido empleado durante un periodo de
20 804 horas se determinó que tenía una resistencia a la com-
presión de 19,7 libras (8,9 kg). De los datos resumidos a
continuación se deduce que el catalizador permanece activo
durante el periodo de operación de 804 horas, permaneciendo
constante la producción de amina primaria, disminuyendo la
25 formación de amina secundaria, lo que, de hecho, da lugar
a una mayor selectividad hacia la amina primaria.



	<u>Horas</u>	<u>Amina primaria</u>	<u>Amina secundaria</u>
1	6	8,9	1,1
	12	9,1	0,9
	24	9,2	0,7
5	36	9,3	0,7
	72	9,2	0,7
	114	8,9	0,6
	246	9,0	0,6
	390	9,2	0,5
10	525	9,2	0,6
	804	8,9	0,5

Después de 804 horas de operación, la introducción de la alimentación de nitroparafina es interrumpida y el catalizador es calentado in situ dentro del reactor en una corriente de hidrógeno que pasa a un caudal de 10 pies³/hora (283 litros/h) a 600 psig (42 kg/cm² manométricos) y 900°F (482°C), durante un periodo de 4 horas. Este tratamiento sirve para regenerar el catalizador eliminando los depósitos situados sobre el mismo. El catalizador regenerado se pone después en contacto con el material de alimentación, bajo las condiciones antes descritas y de los datos resumidos a continuación se deduce que el catalizador regenerado no solamente es más activo después de la regeneración sino que también presenta una mayor selectividad ya que se obtiene una mayor producción de amina primaria y menos amina secundaria después de un tiempo comparable de funcionamiento. Los datos indicados en las tablas representan miliequivalentes de amina primaria y de amina secundaria por gramo de producto.

30



	<u>Horas</u>	<u>Amina primaria</u>	<u>Amina secundaria</u>
1	6	9,2	0,9
	12	9,7	0,5
	24	9,8	0,4
5	36	9,8	0,4

EJEMPLO 5

10 Dos catalizadores compuestos respectivamente por 1 % de paladio en carbón activo y 1 % de platino en carbón activo, son tratados térmicamente a 900°F (482°C) en una corriente de 2 pies³/hora (56 litros/h) de hidrógeno durante 3 horas a 600 psig (42 kg/cm² manométricos). Unas muestras de 20 g (50 cc) de cada catalizador se cargan en un reactor de hidrogenación y se introduce un material de alimentación que contiene 16 % en peso de nitroparafina C₁₀-C₁₄ en n-parafina C₁₀-C₁₄ a un caudal de 30 cc por hora en el reactor, junto con 1,8 pies³/hora de hidrógeno (51 litros/h) en condiciones de conversión de 600 psig (42 kg/cm² manométricos) de hidrógeno y a una temperatura de entrada al reactor de 300°F (149°C). Se permite que la conversión transcurra durante un periodo de 24 horas. El análisis de los productos de cada reactor demuestra la mayor selectividad del catalizador de paladio para la formación de alquil(secundario)aminas primarias, ya que este catalizador proporciona 8,3 miliequivalentes de amina primaria por gramo de producto mientras que el catalizador de platino produce 4,8 miliequivalentes de amina primaria. Además, el catalizador de platino produce una cantidad de amina secundaria que es el doble de la obtenida con el catalizador de paladio. En términos de equivalencia total expresada como amina primaria, el catalizador de paladio es más activo ya que

15

20

25

30



1 produce 11,1 miliequivalentes de amina primaria en compara-
ción con 10,4 miliequivalentes de amina primaria producidos
por el catalizador de platino.

EJEMPLO 6

5 Se prepara un catalizador de renio al 2 % en car-
bón activo, impregnando el carbón con ácido per-rénico
disuelto en hidróxido amónico diluído y posteriormente se-
cando a 220°F (104°C) durante 4 horas en atmósfera de ni-
trógeno. Como en el Ejemplo 5, el catalizador es tratado
10 térmicamente a 900°F (482°C) en una corriente de 2 pies³/ho-
ra (56 litros/h) de hidrógeno, durante 3 horas a 600 psig
(42 kg/cm³ manométricos). Se cargan 20 g (50 cc) del cata-
lizador en un reactor de hidrogenación y se ponen en con-
tacto con el material de alimentación, en las condiciones
15 indicadas en el Ejemplo 5, durante 24 horas. El análisis
del producto pone de manifiesto la mayor selectividad del
catalizador de renio hacia la formación de alquil(secunda-
rio)aminas secundarias, ya que este catalizador proporciona
4,1 miliequivalentes de amina secundaria y 3,4 miliequi-
20 valentes de amina primaria. En términos de equivalencia
total expresada como amina primaria, el catalizador de re-
nio es el más activo ya que produce 11,6 miliequivalentes
de amina primaria.

EJEMPLO 7

25 Se realizaron otras evaluaciones de catalizadores en
la hidrogenación de un material de alimentación de nitropa-
rafina C₁₀-C₁₄, como el descrito en el Ejemplo 1, que se po-
ne en contacto con un catalizador comercial granulado de
3/16" (4,7 mm) de níquel sobre kieselguhr, a temperaturas
30 comprendidas entre 360 y 195°F (182 y 91°C). En el efluyen-



1 te del reactor se detectó níquel solubilizado en cantida-
des significativas, a temperaturas de reacción inferiores
a 300°F (149°C) y la elución de níquel aumentó rápidamente
a medida que la temperatura de la reacción disminuía pro-
5 gresivamente hasta 195°F (91°C). Ilustrativamente, a las
siguientes temperaturas de reacción se detectaron las con-
centraciones respectivas de níquel en ppm en el producto:
360°F (182°C) - menos de 1, 325°F (163°C) - 1, 300°F (149°C)
- 1, 200°F (93°C) - 14 y 195°F (91°C) - 31.

10 En otra evaluación, se pusieron en contacto 755 g
(620 cc) de catalizador de níquel sobre kieselguhr, a tem-
peraturas comprendidas entre 315 y 385°F (157 y 196°C) con
una alimentación constituida por nitroparafina C₁₀-C₁₄ co-
mo en el Ejemplo 1, a un caudal de 3,7 libras/hora (1,7
15 kg/h) y una presión de hidrógeno de 600 psig (42 kg/cm² ma-
nométricos), introduciéndose el hidrógeno a un caudal de
10 pies³/hora (283 litros/h).

Los miliequivalentes de alquil(secundario)amina
primaria y alquil(secundario)amina secundaria después de
20 periodos prolongados de funcionamiento fueron los siguien-
tes:

<u>Horas</u>	<u>Amina primaria</u>	<u>Amina secundaria</u>
63	8,9	0,66
96	8,6	0,5
25 144	7,8	0,57
207	7,0	0,5
258	6,6	0,5

30 Como puede observarse, en condiciones favorables
para una solubilización escasa o nula del níquel en el pro-
ducto amínico, la actividad del catalizador se reduce con-



1 tinuamente.

Otro catalizador de metal noble constituido por
0,6 % en peso de platino sobre eta-alúmina, con una resis-
tencia a la compresión de 16 libras (7,2 kg) fue empleado
5 en la hidrogenación de un material de alimentación de ni-
troparafina C₁₀-C₁₄ como en el Ejemplo 1, que se introdujo
a un caudal de 94 cc/h, en unas condiciones de reacción de
225°F (107°C), 600 psig (42 kg/cm² manométricos) de presión
de hidrógeno y una velocidad espacial horaria del líquido
10 de 1,0. Al cabo de 108 horas de funcionamiento, la resis-
tencia a la trituración del catalizador era de 3 libras
(1,3 kg).

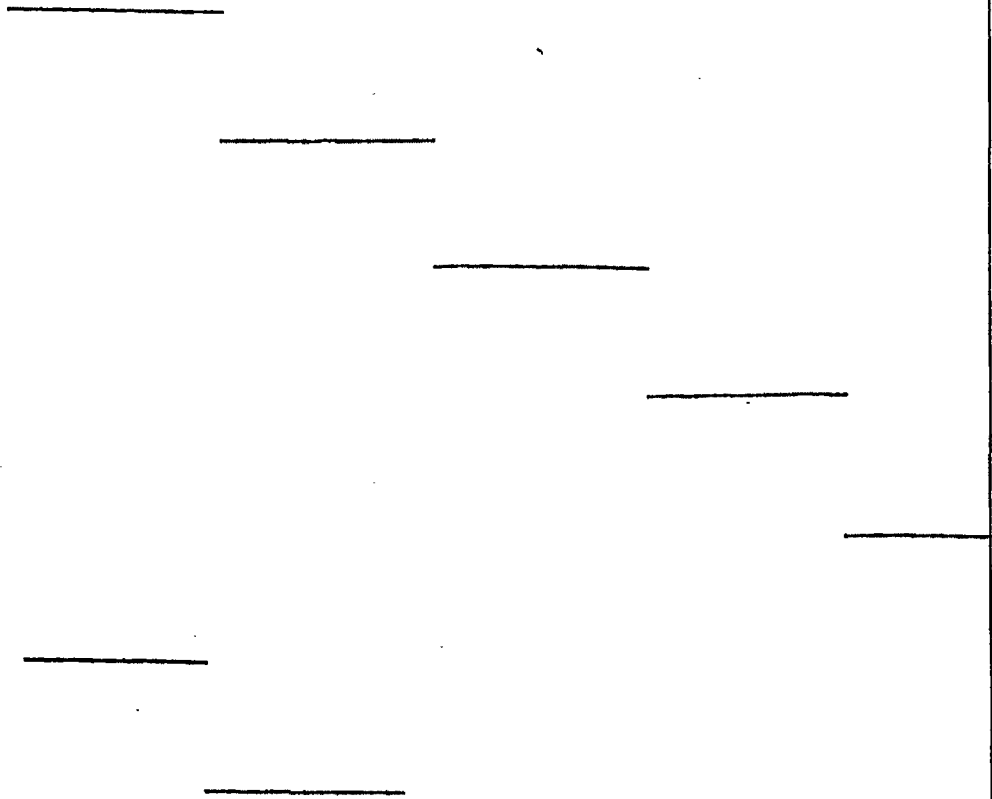
En resumen, la Patente de Invención que se solici-
ta deberá recaer sobre las siguientes:

15

20

25

30





1974

REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento para la hidrogenación a baja temperatura de hidrocarburos nitrados u oxigenados para formar las aminas y alcoholes correspondientes conteniendo de 6 a 25 átomos de carbono, caracterizado porque dicho hidrocarburo y el hidrógeno se ponen en contacto con un catalizador estabilizado constituido por un metal del Grupo VIIb u VIII sobre carbón, en condiciones de hidrogenación que comprenden una temperatura de reacción de 100 a 450^oF (38 a 232^oC), habiendo sido estabilizado dicho catalizador calentándolo durante 1 hora como mínimo a una temperatura comprendida entre 500 y 1200^oF (260 y 649^oC), en presencia de un gas no oxidante.

5

10

15

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, y especialmente para la producción de alquil (secundario) aminas primarias, que consiste en calentar una mono-nitroparafina secundaria de 6 a 25 átomos de carbono, en presencia de un catalizador estabilizado de paladio en carbón.

20

3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó 2, en el que dichas condiciones de hidrogenación comprenden una presión de 10 a 300 atmósferas.

25

4. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó 2, en el que dichas condiciones de hidrogenación comprenden una temperatura de 200 a 400^oF (93 a 204^oC).

5. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó 2, en el que dichas condiciones de hidrogenación comprenden una presión de 20 a 40 atmósferas.

30

me

6. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó 2, en el que dicha mono-nitroparafina secundaria contiene de 10 a 14 átomos de carbono.

28



1

7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION A BAJA TEMPERATURA DE HIDROCARBUROS NITRADOS U OXIGENADOS.

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veinticinco páginas mecanografiadas.

Madrid, 28 Febrero 1974

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

mg

30