

425/80

Int. Cl. C07C

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una..

### PATENTE DE INVENCION

**SOLICITANTE:** ..TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION, de nacionalidad americana.

**RESIDENCIA:** ..135 East 42 Street, New York N.Y. 10017 (U. S. A.)

**Inventores:** Ronald W. Swanson, Edwin R. Kerr y William Smolin, que ceden sus derechos a la empresa solicitante.

**ENUNCIADO:** .."NUEVO PROCESO DE SEPARACION DE LAS AMINAS PRIMARIAS DE ALQUILO SECUNDARIO DE UNA MEZCLA DE PRODUCTOS CARBONADOS".

**Prioridad:** Patente ..U. S. A. ..n.º 358.236 del 7-5-73.



1 Las aminas de alquilo o parafínicas pueden ser ob-  
tenidas mediante numerosos procesos, entre los que se incluyen la amo-  
niólisis de los haluros de alquilo, alcoholes de alquilo, aldehídos y ceto-  
nas sometidas al calor y a la presión, y mediante la hidrogenación de  
5 un número de compuestos que contienen nitrógeno. Estos compuestos que  
contienen nitrógeno incluyen los nitrilos, los isonitrilos, las amidas y,  
más principalmente, las nitroparafinas. Estos últimos substratos pueden  
ser convertidos usualmente en aminas mediante un número de procedi-  
mientos de hidrogenación catalítica. Recientemente se ha dispuesto de  
10 una amplia cantidad de nitroparafinas a través de la escala relativamente  
amplia de la fase de nitración en vapor y/o líquido de las mezclas de pa-  
rafinas normales utilizando diversas combinaciones de agentes nitrantes,  
incluyendo los óxidos de nitrógeno. Estas mezclas de nitroparina son  
atractivas como substratos para la transformación en aminas por cuanto  
15 son relativamente baratas de obtener en forma bruta y se transforman a  
través de la hidrogenación en aminas utilizando varios catalizadores de  
reducción conocidos, tales como el níquel Raney, el paladio sobre car-  
bón, níquel sobre tierra de diatomeas, el cloruro estannoso o el zinc en  
presencia de gas hidrógeno, por lo general bajo presiones superatmosfé-  
20 ricas. Por desgracia, esta nitración de las parafinas normales no sólo  
produce las nitroparafinas deseadas sino que, dependiendo del procedi-  
miento de nitración utilizado, puede producir además al mismo tiempo  
una cantidad importante de contaminantes o subproductos no deseables,  
tales como las polinitroparafinas, los nitrolos, los halocarburos, las ce-  
25 tonas, los alcoholes, los ácidos y las oximas entre otros, así como una  
gran cantidad de parafinas no convertidas (20-95% por peso) que pueden  
estar presentes en gran exceso durante la mayoría de las nitraciones y  
que son consideradas igualmente como contaminantes. Aun cuando la ma-  
yoría de estos contaminantes no parecen obstruir la formación de las  
30 aminas primarias de alquilo secundario deseadas, complican la separa-

1 ción y la purificación de los productos de amina.

Aun cuando no hay escasez de procesos para la separación y la purificación de las aminas, parece que haya una necesidad de procesos que pueden retirar, eficaz y selectivamente, las aminas deseadas sin tener que recurrir a unas fases de pretratamiento bastante amplias y relativamente costosas, como por ejemplo la destilación en estrechas fracciones de ebullición de las que se recuperan las aminas para su posterior destilación. Sin embargo, incluso en situaciones en las que pueda estar justificado un coste relativamente alto de la destilación, la separación es complicada por los estrechos, y a veces superpuestos, puntos de ebullición de los diversos isómeros de amina y de los demás componentes no-aminas presentes en la mezcla de hidrogenación. Por ejemplo, algunas de las nitraciones de la fase de vapor o líquida de las parafinas con alto número de carbono dan como resultado parafinas no reaccionadas así como polinitroparafinas, cetonas, oximas y, posiblemente (lo que depende del proceso de nitración utilizado) parafinas cloradas. La hidrogenación de estas mezclas de nitración pueden conducir a mezclas complejas que contienen el producto de amina deseado, así como parafinas, nitroparafinas, cetonas y otros compuestos oxigenados. En muchos casos, estas impurezas o contaminantes pueden tener la misma distribución del número de carbono. Una separación y purificación por un procedimiento potencialmente atractivo emplea la formación de sales mediante el contacto de la mezcla de hidrogenación preferentemente con un reactivo ácido, como por ejemplo el cloruro de hidrógeno o el dióxido de carbono para formar una sal de amina no volátil que puede ser separada mediante la solubilidad diferencial de los contaminantes no-aminas y recuperando la amina libre haciéndola brotar con material caústico o el calor. El cloruro de hidrógeno y el dióxido de carbono son reactivos ácidos favorecidos para este tipo de proceso de separación y de purificación. Por ejemplo, un procedimiento de arte previo utilizaba

1 el cloruro de hidrógeno para formar el hidrocioruro de amina, seguido  
de la extracción en agua, separando las no-aminas residuales mediante  
destilación al vapor y "brotando" la amina del hidrocioruro por medio  
del tratamiento con alcali. Lamentablemente, este proceso tiene varias  
5 desventajas en adición a una multiplicidad de fases, a saber, el uso de  
un equipo relativamente costoso para resistir el ión de cloruro acuoso  
corrosivo, el coste relativamente alto del cloruro de hidrógeno y el cos-  
te, almacenaje y disposición del material alcalino necesario para hacer  
brotar la amina libre.

10 Evidentemente, el uso del dióxido de carbono como  
reactivo ácido, formador de la sal, parece ser ventajoso en comparación  
con el uso del cloruro de hidrógeno. Un reciente proceso de arte previo  
se describe en la patente de U. S. A. nº 3. 121. 221, en el cual una mezcla  
que contiene por lo menos una amina primaria, por lo menos una amina  
15 secundaria y por lo menos una amina terciaria, se resuelve en tres cla-  
ses separadas. El dióxido de carbono se pasa al interior de la mezcla de  
amina que contiene un disolvente no polar incluyendo el propano, el ben-  
ceno y similares. Se dice que las aminas primaria y secundaria precipi-  
tan como los carbonatos de amonio alquilo correspondientes y son separa-  
20 das de la fase del disolvente que contiene cualquier amina terciaria por  
medio de la decantación, filtración o centrifugación, y a continuación se  
cristalizan fraccionalmente desde un disolvente secundario, incluyendo  
los alcanoles bajos, las cetonas, los éteres, etc., en fracciones de ami-  
na primaria y fracciones de amina secundaria. Después de que los carbo-  
25 natos de amonio alquilo fraccionado son separados en las fracciones de  
amina primaria y secundaria de los mismos, las aminas libres son bro-  
tadas por el tratamiento con un material alcalino, como por ejemplo el  
metal alcalinotérreo o el hidróxido de metal de álcali, el carbonato, etc.

30 Por desgracia, como se indica en el ejemplo 1 de  
esta solicitud, por razones que no están totalmente claras, el proceso pa

1    tentado arriba citado no es aplicable a las mezclas fortuítas del sollicitante de aminas primarias de alquilo secundario en las que las aminas presentes son o bien compuesto de número de carbono simple o mezclas de  $C_{10}$  y composiciones más altas.

5                    En vista de estos inconvenientes de los procedimientos de separación y de purificación del arte previo, se precisaba un proceso que pudiera ser utilizado para separar y purificar las aminas primarias de alquilo de impurezas tales como las nitroparafinas, las parafinas y los contaminantes que contienen carbonilo.

10                   Idealmente, se podría utilizar un procedimiento mejorado de separación y purificación en las mezclas de aminas parafínicas cuyo contenido en carbono va desde 3 hasta 40, o más alto, sea en forma neta o en presencia de una amplia gama de disolventes de fondo incluyendo las parafinas y los aromáticos, sin la necesidad de tener que  
15    utilizar grandes cantidades de material alcalino para brotar la amina libre, siendo utilizable dicho proceso sea en forma de lote o en operación continúa.

                  En general, las aminas parafínicas primarias ( $RNH_2$ ), en las que R es un radical parafínico (alquilo) de cadena recta o  
20    de cadena ramificada de 3 hasta 40, o más, átomos de carbono contenidos en una mezcla sustancialmente anhidra conteniendo impurezas que no son aminas primarias, se separan y purifican de dichas impurezas mediante la formación de un complejo de dióximo de carbono-amina parafínica primaria, que emplea un proceso que esencialmente consiste en:

25                    a. - Mezclar con dicha mezcla que contiene dichas aminas primarias y las impurezas que no son aminas primarias (de la que hay que separarlas y purificarlas), suficiente sistema de disolvente inerte inmisible o parcialmente miscible, con dicha mezcla para formar una mezcla de reacción de dos fases de la cual la fase solvente tiene  
30    una buena solubilidad para dicho complejo de dióxido de carbono-amini-

1 na primaria, y teniendo la otra fase una solubilidad baja para dicho complejo de dióxido de carbono-amina primaria.

b. - Poner en contacto dicha mezcla de reacción mezclada de dos fases con, por lo menos, la suficiente cantidad de dióxido de carbono para convertir dicha amina primaria presente en dicha mezcla de reacción en complejo de dióxido de carbono-amina primaria hasta que sustancialmente la totalidad de dicho complejo haya sido formada.

c. - Separar la fase rica en complejo de la fase que tiene una baja solubilidad para dicho complejo.

d. - Brotando sustancialmente la totalidad de dicha amina primaria de dicho complejo.

e. - Separando el disolvente.

En la práctica favorecida de esta invención, una cantidad menor de amina primaria parafínica secundaria (en la que el grupo  $\text{NH}_2$  de amina primaria está situado a lo largo de una cadena parafínica), contenida en una mezcla de reacción sustancialmente anhídrica juntamente con una cantidad de importancia del contaminante parafínico y pequeñas cantidades de nitroparafinas y/o polinitroparafinas y contaminantes oxigenados, tales como las cetonas, las oximas y similares, teniendo dichas aminas primarias parafínicas un contenido en carbono desde  $\text{C}_8$  hasta  $\text{C}_{30}$ , se separa y purifica de dichas impurezas mediante una formación de un complejo de dióxido de carbono-amina primaria parafínica secundaria, empleando un proceso que consiste esencialmente en:

a. - El mezclado de cada parte por peso de la mezcla que contiene dichas aminas primarias, el contaminante parafínico y las impurezas oxigenadas de la cual se desea realizar la separación, con 0'5 hasta 10 partes por peso de un sistema de disolvente inerte inmisible o parcialmente miscible para formar una mezcla de reacción de dos fases, de la cual la fase disolvente tiene una mayor solubilidad para di-

1 cho complejo de dióxido de carbono-amino parafínico que la fase parafí-  
nica.

b. - Poner en contacto dicha mezcla de reacción  
de dos fases mezcladas a temperaturas que van desde aproximadamente.  
5 -20 hasta 100°C a presiones de dióxido de carbono que van desde por lo  
menos una atmósfera en adelante, y continuando dicho contacto de ami-  
nas primarias con el dióxido de carbono hasta que sustancialmente la to-  
talidad de la amina primaria presente es convertida en dicho complejo  
de dióxido de carbono.

10 c. - Separar la fase rica en disolvente de la fase  
rica en parafina.

d. - Brotar sustancialmente la totalidad de la ami-  
na primaria contenida en dicho complejo de dióxido de carbono para pro-  
ducir una mezcla de amina primaria (parafínica) de alquilo secundario y  
15 disolvente, pero sustancialmente libre de los contaminantes originales.

e. - Separar las aminas del disolvente por medio  
de un proceso que incluye la destilación y la decantación.

En la práctica más favorecida, aproximadamente  
de 5 a 40 partes por peso de una mezcla de aminas primarias (parafíni-  
ca) de alquilo secundario que tiene un contenido en carbono que va desde  
20 C<sub>10</sub> hasta C<sub>25</sub>, contenida en una mezcla que comprende desde 95 hasta  
60 partes por peso de una mezcla sustancialmente anhídrica de impure-  
zas; incluyendo las parafinas cuyo contenido en carbono va desde C<sub>10</sub>  
hasta C<sub>25</sub> y desde 0 hasta 6 por peso de nitroparafinas y/o polinitropara-  
25 finas, y desde 0 hasta 6 partes por peso de compuestos oxigenados tales  
como las cetonas y las oximas son separados y purificados de dicha mez-  
cla de impurezas mediante la formación de un complejo de dióxido de car-  
bono-amina primaria parafínica secundaria, utilizando un proceso que  
consiste esencialmente en:

30 a. - Mezclar 100 partes por peso de la mezcla an-

1 tes citada que contiene aminas de alquilo no primario con desde aproxi-  
madamente 50 hasta 500 partes por peso de un sistema de disolvente  
inerte, inmisible o parcialmente miscible con dicha mezcla, para for-  
mar una mezcla de dos fases; la fase rica en disolvente de dicha mezcla  
5 tiene buena solubilidad para dicho complejo de dióxido de carbono-amina  
primario, teniendo la fase rica en parafina una baja solubilidad para di-  
cho complejo de amino-carbono primario.

b. - Poniendo en contacto dicha mezcla de reacción  
de dos fases mezclada a temperaturas que van desde aproximadamente  
10 15 hasta 50°C, a presiones de dióxido de carbono que van desde aproxi-  
madamente 1 atmósfera hasta aproximadamente 35 atmósferas, hasta  
que virtualmente la totalidad de la amina primaria presente es converti-  
da en dicho complejo de dióxido de amino-carbono.

c. - Separar la fase rica en disolvente de la fase  
15 rica en parafina.

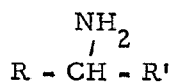
d. - Recucir la presión.

e. - Calentar la mezcla del complejo de dióxido di-  
solvente-amino-carbono a una temperatura y durante un tiempo suficien-  
tes para producir una solución de una amina primaria de alquilo secunda  
20 rio, sustancialmente libre de dióxido de carbono y de los contaminantes  
originales.

f. - Separación de la amina del disolvente median-  
te destilación o una combinación de destilación y decantación.

Con el fin de ayudar a la comprensión del concepto  
25 inventivo, se somete la siguiente descripción suplementaria.

A) Aminas. - Las aminas cuya separación y purifi-  
cación de los contaminantes, tales como parafinas, polinitroparafinas,  
nitrilos, halocarbonos, cetonas y oximas, comprenden aminas prima-  
rias de alquilo secundario que contienen desde 3 hasta 40 átomos de car-  
30 bono y más altas que incluimos dentro de la fórmula siguiente:



1 en la que R y R', que pueden ser la misma o distintas en cualquier mo-  
5 mento determinado, son radicales de alquilo cuya suma totaliza preferen-  
temente de 9 hasta 24 átomos de carbono. Estas aminas con esta gama  
de números de carbono son preferidas porque se dispone de ellas como  
mezclas no costosas, tales como C<sub>10</sub> a C<sub>14</sub> desde distintas fuentes, pe-  
ro principalmente porque se prestan a la separación con buen rendimien-  
to y libre de contaminantes utilizando el proceso inventivo. Las aminas  
10 primarias de alquilo secundario ilustrativas, que pueden estar presentes  
como compuestos o mezclas simples separadas, incluyen entre otras:  
2-amir -butano, 2-amino-pentano, 5-amino-heptano, 2-amino-decano,  
6-amino-dodecano, 5-amino-tridecano, 2-amino-tridecano, 3-amino-  
tetradecano, 5-amino-tetradecano, así como las mezclas de las mismas

15 B) Contaminantes. - Los contaminantes de los que  
hay que separar las aminas primarias de alquilo secundario antes cita-  
das varían dependiendo del proceso precursor empleado para producir  
las aminas primarias de alquilo secundario, los contaminantes resultan-  
tes, que son producidos coincidentemente con los productos deseados, y  
20 los contaminantes que están presentes en los materiales cargados al pro-  
ceso de producción de aminas. El uso de los materiales de carga, relati-  
vamente impuros, puede ser ventajosamente económico, siempre y cuan-  
do las impurezas puedan ser retiradas con facilidad del producto de ami-  
na de acuerdo con el presente proceso de separación y purificación. Las  
25 aminas primarias de alquilo secundario pueden ser formadas por un nú-  
mero de reacciones en las que las impurezas del producto principal in-  
cluyen los materiales de carga no reaccionados y las aminas secunda-  
rias y terciarias. Por ejemplo, las aminas pueden ser preparadas me-  
diante:

30 (1) La reacción de Hoffman de una amida con un hi

1 poclorito o hipobromito (o la mezcla correspondiente de un halógeno y  
base) dando una amida no reaccionado y posiblemente unos intermedia-  
rios de isocianato de alquilo como contaminantes, o por

5 (2) la alquilación del amoníaco con alcoholes o ha-  
luros de alquilo que dan amidas secundarias y terciarias así como alco-  
hol no reaccionado o haluro de alquilo como contaminantes,

(3) mediante la reducción de las parafinas que tie-  
nen sustituyentes que contienen nitrógeno, tales como las oximas, los  
cianuros de alquilo o las nitroparafinas que dan aminas secundarias y  
10 terciarias más materiales de carga no reaccionados como contaminantes  
así como por

(4) otros métodos que son conocidos en este arte.

C) Disolvente(s) inerte(s) ó Sistemas de Disolven-  
te Inerte. - Estos términos en la forma en que los mismos se definen a  
15 través de esta descripción, se refieren a los hidrocarburos parafínicos  
hidroxilados que contienen de 1 a 2 grupos de hidroxilo por molécula, o  
mezclas de los mismos con agua, que han de atenerse a los siguientes  
requerimientos para que sean aceptables.

20 1. - Tienen que ser inertes a la reacción con el  
dióxido de carbono o con cualquiera de los componentes de la mezcla  
que contiene amina en condiciones usadas en la separación, que general-  
mente incluyen temperaturas que van desde aproximadamente -20°C has-  
ta 100°C y presiones de dióxido de carbono que varían desde la presión  
relativa del ambiente (1 Kg/cm<sup>2</sup>) hasta aproximadamente 35 Kg/cm<sup>2</sup>.

25 2. - Tiene que ser relativamente inmisible con la  
mezcla de las impurezas de aminas así como las parafinas, en las con-  
diciones de reacción arriba descritas. Por relativamente inmiscibles  
queremos decir que no más de aproximadamente el 10% por peso del di-  
solvente inerte como por ejemplo el metanol se disolverá en una solu-  
30 ción típica que comprenda por ejemplo el 85% por peso de C<sub>10</sub> a C<sub>14</sub> de

1 mezclas de parafina, y el 15% por peso de una mezcla de amina prima-  
ria de alquilo secundario.

3. - Debe tener una distribución de solubilidad al-  
tamente favorable para el complejo de dióxido de carbono-amina de al-  
5 quilo secundario comparado con los contaminantes tales como los que se  
ilustran en el anterior 85% por peso de parafinas  $C_{10}-C_{14}$  al 15% por  
peso de mezcla de amina primaria de alquilo secundario. Por favorable  
queremos significar que entre 15° y /0°C a 1 Kg/cm<sup>2</sup>, una o más partes  
10 por peso del complejo se disolverán en el disolvente inerte por cada par-  
te que se disuelva en la fase de mezcla de contaminante. Lo que constitu-  
ye una cantidad suficiente de disolvente inerte variará, evidentemente,  
de un disolvente a otro. Los disolventes inertes favorecidos son los alca-  
noles bajos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, sus mezclas, ne-  
tas o combinadas con cantidades variables de agua. El disolvente inerte  
15 más favorecido es el metanol, que contiene desde aproximadamente el  
0% hasta el 7% por volumen de agua. Además de los alcoholes bajos,  
otros parafínicos hidroxilados que se atienen a los criterios que se han  
expuesto más arriba pueden ser utilizados igualmente. Entre éstos se in-  
cluyen los dioles (parafínicos) alifáticos, tales como el glicol de etileno,  
20 el glicol de propileno, el glicol de butileno, el glicol de timetileno, el  
glicol de dietileno, el glicol de dipropileno, etc. También éstos pueden  
ser empleados en combinación con aquellos dioles y alcoholes descritos  
previamente, netos y/o combinados con el 0% al 70% por volumen de  
agua. El contenido en agua de cualquier alcohol o diol, o las mezclas de  
25 los mismos variará de acuerdo con factores variables tales como la ami-  
na que hay que recubrir y las impurezas de las que las aminas han de  
ser recuperadas.

D) Cantidad de Dióxido de Carbono Requerida. - La  
30 cantidad de  $CO_2$  que se precisa para alcanzar con mayor efectividad la  
separación deseada de la amina "primaria" se define como la que se pre

1 cisa para formar el complejo de amina primaria-CO<sub>2</sub> en cantidades im-  
portantes. Una cantidad importante, en la forma que se cita en el presen-  
te, se refiere a las conversiones de, por lo menos, el 50% y preferente-  
mente el 75% al 90%, o más altas, de "amina primaria" en el complejo  
5 CO<sub>2</sub>-amina. Aún cuando no se postula ningún mecanismo de reacción, ni  
es patentablemente predecible a la asignación de un nombre o estructura  
al complejo de "amina primaria-CO<sub>2</sub>", por cada mol de amina presente  
la cantidad de CO<sub>2</sub> utilizada debe ser, por lo menos, de 0'5 moles. Co-  
mo quiera que la cantidad de CO<sub>2</sub> que se precisa varía con los disolven-  
10 tes de extracción que se utilicen, la cantidad de impurezas y de disolven-  
te presente, en relación con las aminas, la temperatura a la que se aña-  
de el CO<sub>2</sub>, y la presión a la que se añade el CO<sub>2</sub>, la cantidad precisa de  
CO<sub>2</sub> no puede ser expresada en términos absolutos. Sin embargo, a 35-  
50°C y 21-35 Kg/cm<sup>2</sup> de dióxido de carbono, cuando el metanol-agua es  
15 el extractor que se utiliza y se emplea una mezcla de reacción que con-  
tiene una mezcla de C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> aminas primarias de alquilo secundario,  
se utilizan aproximadamente 5 moles de CO<sub>2</sub> por cada mol de aminas  
presente. La adición del CO<sub>2</sub> puede ser realizada sea por separado, tra-  
tando el metanol y/o la mezcla de reacción con CO<sub>2</sub> antes de mezclarlos  
20 o mediante el tratamiento de la mezcla de reacción que contiene ya meta-  
nol (o cualquier otro extractante disolvente) con CO<sub>2</sub>. El único requeri-  
miento es el de mantener la presión necesaria del CO<sub>2</sub> en la fase gaseo-  
sa, y dejar pasar el tiempo suficiente para que el líquido absorba la can-  
tidad requerida de CO<sub>2</sub>. Se prefiere que la cantidad absorbida esté cer-  
25 ca de la que corresponde al equilibrio con el gas. Aún cuando se prefiere  
el CO<sub>2</sub> sólo, por las presiones totales más bajas que se precisan y  
el ciclo de tiempo de reacción más corto, se puede emplear incluso el  
90% de gases inertes tales como el nitrógeno si se prevé un tiempo de  
reacción adicional y unas presiones totales más altas. Tal y como se ha  
30 dicho anteriormente, a causa de las variables del proceso, las presio-

1 nes a las que se añade el  $\text{CO}_2$  no se pueden establecer con presiones pe-  
ro, por lo general, las presiones parciales del  $\text{CO}_2$  de 1 hasta  $35 \text{ Kg/cm}^2$   
puedan ser utilizadas.

5 E) Secuencia de Adición del Disolvente Inerte y el  
Dióxido de Carbono.

El proceso de invención puede realizarse utilizan-  
do tres variantes en la práctica más favorecida una mezcla de aminas  
primarias de alquilo secundario en la que la cadena de carbono de las  
aminas contiene desde 10 hasta 25 átomos de carbono, contenidos en un  
10 reactor del tamaño apropiado capaz de ser presionado, agitado, calenta-  
do y enfriado y equipado con medios para retirar las muestras de la mez-  
cla de reacción, es tratada con dióxido de carbono a elevadas temperatu-  
ras y presiones hasta que, por lo menos la cantidad suficiente de dióxido  
de carbono es pasada al interior de la mezcla de reacción agitada para  
15 formar una cantidad sustancial de complejo de dióxido de carbono-amino,  
poniendo entonces en contacto a dicha mezcla de reacción que contiene di-  
cho complejo con disolvente saturado de  $\text{CO}_2$  hasta que un sistema de dos  
fases que comprende una fase de disolvente rica en amina y una fase con-  
teniendo las impurezas puede ser formado, pero consumido de aminas,  
20 brotando la amina en una forma sustancialmente libre de contaminantes.

En un segundo procedimiento, el disolvente inerte  
inmiscible o parcialmente miscible con la mezcla de reacción es añadido  
a la mezcla de reacción (en cantidad suficiente para formar dos fases)  
antes de establecer contacto entre la mezcla de reacción y el dióxido de  
25 carbono. A continuación como se ha descrito más arriba, el dióxido de  
carbono es añadido a la mezcla de reacción agitada hasta que queda prác-  
ticamente saturada para formar el "complejo de amina" y la reacción se  
termina como antes para producir el sistema de dos fases. Una vez más  
30 la fase rica en el complejo de amina- $\text{CO}_2$  se separa y la amina libre se  
extrae sustancialmente libre de los contaminantes.

1 Una tercera variante menos favorecida consiste  
en saturar prácticamente la mezcla de reacción libre de extractor con  
dióxido de carbono y después de terminar la adición del CO<sub>2</sub> extraer con  
disolvente inerte que no contiene dióxido de carbono o menos de una can-  
5 tidad saturante.

No importa cual sea la secuencia de adición del ex-  
tractor del disolvente inerte que se siga; hay que observar que se pueden  
hacer múltiples extracciones del refinado inicial utilizando un extractor  
fresco o un extractor regenerado. Sin embargo, aún cuando se puede ex-  
10 traer relativamente más amina del refinado, la eficiencia de la primera  
extracción sea con metanol o con metanol y agua, hace que las subsi-  
guientes extracciones sean económicamente menos atractivas.

F) Brotado (recuperación) de las Aminas Prima-  
rias de Alquilo Secundario del Complejo de Dióxido de Carbono. Des-  
15 pués de separar la fase extractora que contiene las aminas primarias  
antes dichas, el complejo de amina-CO<sub>2</sub> puede ser descompuesto facil-  
mente reduciendo la presión a la atmosférica y calentado a temperaturas  
que van desde aproximadamente 60° hasta 150°C, o mediante una combi-  
nación de despresionización, calentando y descargando CO<sub>2</sub> con un gas  
20 inerte, como por ejemplo el nitrógeno, a presiones relativas de 1 a 1'4  
Kg/cm<sup>2</sup>.

G) Separación de la Amina del Disolvente. - El mé-  
todo de separar la amina del disolvente variará con el disolvente que se  
utilice, pero por lo general incluirá la destilación o una combinación de  
25 la destilación y la decantación.

H) Proceso Continuo en Comparación con los Méto-  
dos de Lote. - La nueva separación y purificación de este procedimiento  
se puede llevar a cabo tanto en el método de lote como en el continuo.  
En el primer procedimiento, la adición del CO<sub>2</sub> a la mezcla de reacción  
30 termina con la saturación, y a continuación el extractor líquido saturado

1 de  $\text{CO}_2$  se añade a la mezcla de reacción, se agita y se separa la "amina  
primaria" del residuo de la mezcla de reacción. Esta extracción puede  
ser repetida hasta que los datos analíticos indiquen que cualquier otra ex-  
tracción no resultará práctica.

5 En una operación continua típica, el disolvente  
inerte de extracción sería pasado a contracorriente a la mezcla que con-  
tiene amina en una columna de extracción de disolvente. Cada una de las  
alimentaciones será saturada con  $\text{CO}_2$  o si no se satura con el  $\text{CO}_2$  con-  
tendrá la suficiente cantidad de  $\text{CO}_2$  para convertir toda la amina prima-  
10 ria de alquilo secundario en el complejo deseado, a la temperatura y pre-  
sión de la columna. La adición del  $\text{CO}_2$  podría hacerse en cualquier tipo  
de aparato standard de absorción, como por ejemplo una torre de rectifi-  
cación de relleno, una columna de bandeja de tamiz, un mezclador de lí-  
nea, etc., o si se desea se puede llevar a cabo en el extractor simultá-  
15 neamente con la extracción. Para el producto de pureza muy alta, la fa-  
se de extracción puede ser tratada simultáneamente con una parafínica  
ligera ( $\text{C}_5\text{-C}_9$ ) sea cíclica o alcaleno, para retirar los rastros de impu-  
reza de la fase de extracto.

20 I) Proceso preferido. - Cuando el grupo alquilo de  
la amina primaria de alquilo secundario contiene  $\text{C}_{16}$  a  $\text{C}_{25}$  o aminas  
primarias con número de carbonos más alto, y la carga contiene desde  
aproximadamente el 10% hasta el 30% por peso de dichas aminas, un ex-  
tractor de agua de metanol (conteniendo aproximadamente del 0 al 60%  
25 por peso de agua) saturado con  $\text{CO}_2$  es el extractor preferido utilizado  
para poner en contacto la fase de amina previamente saturada con el  $\text{CO}_2$   
tanto con la saturación o, si no se satura con el  $\text{CO}_2$ , contendrá la sufi-  
ciente cantidad de  $\text{CO}_2$  para convertir toda la amina primaria de alquilo  
secundario en el complejo deseado, y el contacto realizado a temperatu-  
30 ras que van desde 15 hasta 50°C y presiones que van desde 7 hasta 35  
 $\text{Kg/cm}^2$ . La relación de peso preferida del disolvente con la mezcla de

1 amina en estas condiciones varía desde 1 hasta 5 partes por peso de di-  
solvente por cada parte por peso de mezcla de amina incluyendo las impu-  
rezas tales como las parafinas.

5 Cuando el grupo de alquilo de la amina primaria  
de alquilo secundario contenida en la mezcla de reacción saturada de  
CO<sub>2</sub> contiene de 3 a 15 átomos de carbono, se prefiere un extractor de  
metanol-agua en el que el contenido de agua del disolvente varíe entre  
el 10 y el 70 por ciento en peso. La cantidad preferida de disolvente en  
10 estas condiciones varía desde 1 hasta 3 partes por peso de disolvente  
por cada parte por peso de mezcla de amina.

15 J) Los métodos analíticos empleados para medir  
la efectividad del proceso de separación varían de acuerdo con el experi-  
mento implicado y los componentes que haya que analizar. Principalmen-  
te la gas cromatografía (g. c.), la valoración de la base total y el análi-  
sis de infrarrojos se pueden emplear para establecer las cantidades de  
aminas y de impurezas que se encuentran presentes.

Con el fin de describir el proceso de la invención  
en el mayor detalle posible, se someten los siguientes ejemplos ilustra-  
tivos.

20 A menos que se indique lo contrario, todas las  
partes y porcentajes son por peso, y todas las mediciones de temperatu-  
ra son en grados centígrados en vez de serlo en grados Fahrenheit.

25 EJEMPLO 1. - INTENTO SIN EXITO PARA SEPARAR LAS AMINAS PRI-  
MARIAS DE ALQUILO SECUNDARIO DE LA MEZCLA DE REACCION  
QUE CONTIENE PARAFINICOS SIN UTILIZAR EL EXTRACTOR DE DI-  
SOLVENTE INERTE.

30 Parte (A). - Un frasco de vidrio equipado con medios para calentar, en-  
friar y agitar una mezcla de reacción y un rociador para la adición del  
CO<sub>2</sub> a dicha mezcla de reacción y diseñado para permitir la retirada de  
muestras durante la reacción, se carga como sigue: La carga compren-

1 de el 15% por peso de una mezcla aleatoria de  $C_{13}$  isómeros de amina  
primaria de alquilo secundario y el 85% por peso de tridecano. La solu-  
ción del reactor se agita y se inicia un caudal de dióxido de carbono a  
1 Kg/cm<sup>2</sup> a 23°C. Dentro del plazo de 10 minutos la temperatura del  
5 contenido del frasco asciende en 7°C, indicando que se está produciendo  
la reacción. Sin embargo, después de enfriar y ventilar la mezcla de  
reacción no muestra fase alguna de separación.

Parte (B). - En una forma similar, el 15% por peso de aminas primarias  
de alquilo secundario  $C_{10}$ - $C_{20}$  en un 85% por peso de tridecano pueden  
10 ser tratadas con gas de  $CO_2$  a una presión de 1 Kg/cm<sup>2</sup> hasta la satura-  
ción a 25°C sin obtener los sistemas de dos fases. Como quiera que el  
medio disolvente y las condiciones de reacción se asemejan muy de cer-  
ca a las utilizadas en la patente de U. S. A. nº 3. 131. 221 (que creemos  
que es el arte previo más semejante), parecería seguirse de ello que la  
15 única diferencia de sustancia es que la mezcla de amina primaria de al-  
quilo secundario del solicitante en contraste con las aminas n-primarias  
específicas del patentado, no se prestan al proceso del arte previo de la  
U. S. A. nº 1. 131. 221, a menos que la adición del extractor inerte del so-  
licitante se haga a la mezcla de reacción del complejo amina- $CO_2$ . Por  
20 razones que en el momento actual no resultan claras, el uso del disol-  
vente facilita tanto la separación como la purificación de las aminas pri-  
marias de alquilo secundario de las mezclas de reacción, especialmente  
las que contienen cantidades importantes de disolventes parafínicos.

25 EJEMPLO 2. - SEPARACION UTIL Y PURIFICACION DE LAS AMINAS  
PRIMARIAS DE ALQUILO SECUNDARIO DE LA MEZCLA DE REAC-  
CION DE PARAFINA Y AMINAS PRIMARIAS DE ALQUILO SECUNDA-  
RIO  $C_{13}$  MEDIANTE LA SUBSIGUIENTE EXTRACCION CON METANOL  
SATURADO CON  $CO_2$ .

30 En este procedimiento, 100 partes por peso de  
una mezcla de amina primaria de alquilo secundario  $C_{13}$  (15% por peso)

1 y tridecano (85% por peso) igual que en la parte A, Ejemplo 1, se satur  
ra con CO<sub>2</sub> y se trata posteriormente con 50 partes de metanol neto pre  
viamente saturado a 25°C con CO<sub>2</sub> a la presión atmosférica, y la mezcla  
se agita vigorosamente. Se producen dos fases. Basándose en el análisis  
5 gas cromatográfico de la fase de metanol rico complejo amina-CO<sub>2</sub> la pu  
reza de la amina C<sub>13</sub> en el metanol está por encima del 65% por peso so  
bre una base de metanol y CO<sub>2</sub> libre y la recuperación de amina en la fa  
se de extracto está por encima del 90% de la que hay en la parafina ini  
cial.

10 EJEMPLO 3. - SEPARACION Y PURIFICACION DE UNA AMINA PRIMA  
RIA DE ALQUILO SECUNDARIO C<sub>13</sub> DE UN MEDIO DE REACCION PA  
RAFINA A CONTENIENDO EXTRACTOR ANTERIOR A LA FORMACION  
DEL COMPLEJO CO<sub>2</sub>-AMINA.

La mezcla de reacción similar a la que se utilizó  
15 en el Ejemplo 1, es tratada con CO<sub>2</sub> a 25°C en presencia de metanol que  
asciende al 50% por peso de la mezcla de amina-parafina (15% por peso  
de aminas C<sub>13</sub> y 85% por peso de tridecanos). Una vez que se haya ter  
minado la adición del CO<sub>2</sub> y la mezcla de reacción se haya procesado co  
mo en el Ejemplo 1, parte A, se forman dos capas y se separan a 18°C.  
20 Cuando se analiza por gas cromatografía la concentración de amina en la  
fase de extracto rica en metanol es de aproximadamente el 22% por peso  
y sólo el 2'6% por peso de amina se encuentra en la fase rica en  
parafina, ambos sobre la base de CO<sub>2</sub> libre. La pureza de la amina en  
la fase de extracto es de aproximadamente el 68% por peso sobre una ba  
25 se de metanol y CO<sub>2</sub> libre y la recuperación de la amina en la fase de ex  
tracto del metanol es de aproximadamente el 93% de la de la parafina  
inicial.

30 EJEMPLO 4. - SEPARACION Y PURIFICACION DE LAS AMINAS PRIMA  
RIAS DE ALQUILO SECUNDARIO C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> MEZCLADAS QUE UTILIZAN  
MEZCLAS DE ALCANOL-AGUA COMO EXTRACTOR PARA EL COMPLE

1 JO AMINA-CO<sub>2</sub>.

Parte (A). - Utilizando un aparato de contacto apropiado para una operación de alta presión, una mezcla agitada de 45 g. de aminas primarias de alquilo secundario C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> y 255 g. de undecano, se pone en contacto con una mezcla de metanol de peso equivalente (124 g.) y agua (124 g.) a 44°C bajo una presión de dióxido de carbono de 35 Kg/cm<sup>2</sup>. Después de aproximadamente 30 minutos se interrumpe la agitación y se separan las dos fases. Sobre una base de carbono libre de dióxido, el extracto de agua-metanol rico en complejo amina-CO<sub>2</sub> contiene aproximadamente el 13% por peso de aminas y el 0'7% por peso de undecano, mientras que la fase de refinado contiene aproximadamente el 3% por peso de aminas y aproximadamente el 97% de undecano.

15 Parte (B). - Utilizando las técnicas que se describen más arriba en la parte A, 15'1 g. de la amina primaria de alquilo secundario C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> de la parte A y 85'2 g. de undecano se ponen en contacto con una mezcla agitada de 8'1 g. de metanol, 76'0 g. de etanol y 16'3 g. de agua y saturada con CO<sub>2</sub> a 1 Kg/cm<sup>2</sup>, a la temperatura ambiente. Al término de este tiempo, tanto el caudal de CO<sub>2</sub> como la agitación se dan por terminado y la fase de alcohol rica en complejo de amina-CO<sub>2</sub> es separada de la fase rica en parafina a 24°C. Al igual que en la parte A, hay presente una favorable distribución de amina a parafina en la fase de alcohol comparada con la fase parafínica, conteniendo la fase de alcohol aproximadamente el 60% de aminas en relación con la parafina, mientras que la fase de parafina contiene aproximadamente el 2% de aminas en relación con la parafina. Aproximadamente el 83% de la amina aparece en la fase de extracto.

25 Parte (C). - Utilizando el aparato y las técnicas de la parte B, una mezcla de 15'1 g. de aminas primarias de alquilo secundario C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> y 85'5 g. de undecano se pone en contacto con una mezcla agitada de agua (39'6 g.) e isopropanol (90'5 g.) para formar una mezcla de reacción.

30

1 La mezcla de reacción es saturada con  $\text{CO}_2$  a una presión atmosférica a  
la temperatura ambiente hasta que se completa la reacción exotérmica.  
Al término de este tiempo, se deja que las dos fases se separen ( $26^\circ\text{C}$ ) y  
de nuevo se obtiene una distribución favorable de la amina (calculada so-  
5 bre la base de  $\text{CO}_2$ -libre) en la fase de la mezcla de alcohol en compara-  
ción con el refinado parafínico. La fase de alcohol contiene aproximada-  
mente el 53% de amina en relación con la parafina, mientras que la fase  
de parafina contiene aproximadamente el 4% de amina en relación con la  
parafina. Aproximadamente el 70% de amina aparece en la fase de ex-  
10 tracto.

Parte (D). - La parte A se repite exactamente excepto en que una mezcla  
de metanol (60 g.), isopropanol (30 g.) y agua (15 g.) se usa para ex-  
traer los 15 g. de aminas primarias de alquilo secundario  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{14}$  del  
disolvente de fondo de 85 g. de undecano. Una vez más, la mezcla agita-  
15 da de la reacción  $\text{CO}_2$ -saturada se deja que se separe en dos fases, la  
fase de alcohol agua, rica en complejo de amina- $\text{CO}_2$  y la fase parafíni-  
ca primariamente. Análisis (g.c.) realizados indican que más del 50%  
de la amina (calculada como  $\text{CO}_2$ -libre) es distribuido en la fase de alca-  
nol-agua.

20 EJEMPLO 5. - SEPARACION INTENTADA DE LAS AMINAS PRIMARIAS  
DE ALQUILO SECUNDARIO  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{14}$  MEZCLADAS UTILIZANDO ALCA-  
NOLES Y EXTRACTORES DE ALCANOL-AGUA PERO SIN PREPARAR  
EL COMPLEJO DE AMINA- $\text{CO}_2$ .

25 Las partes A, B, C y D del Ejemplo 4, que em-  
plean respectivamente metanol-agua, metanol-etanol-agua e isopropanol  
agua y metanol-isopropanol-agua se repiten utilizando la misma técnica  
y las mismas cantidades de amina y undecano que en el Ejemplo 4. Sin  
embargo, se no utiliza dióxido de carbono alguno. Por ejemplo, en la  
prueba correspondiente a la parte A del ejemplo 4, el extracto de meta-  
30 nol-agua contiene sólo el 1% aproximado por peso de amina mien-

1 tras que la amina del refinado es de aproximadamente el 14% por peso.  
En la correspondiente a la parte B del Ejemplo 4, sólomente el 52%  
aproximadamente de la amina aparece en la fase de extracto. En la co-  
rrespondiente a la parte C del Ejemplo 4, sólomente el 38% aproxima-  
5 damente de la amina aparece en la fase de extracto. Resultados similares  
se obtienen cuando la parte D se repite sin el CO<sub>2</sub>. Estos resultados  
muestran que el complejo de amina-CO<sub>2</sub> se extrae con mucha mayor  
efectividad mediante los disolventes de alcohol-agua propuestos que las  
aminas propiamente dichas en ausencia de CO<sub>2</sub>.

10 EJEMPLO 6. - SEPARACION Y PURIFICACION MEJORADAS DE LAS  
AMINAS PRIMARIAS DE ALQUILO SECUNDARIO C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> USANDO ME-  
TANOL-AGUA COMO EXTRACTOR CUANDO EL N-HEPTANO ESTA  
PRESENTE COMO DISOLVENTE DE FONDO.

15 El procedimiento del Ejemplo 4, parte A se sigue  
en todas sus partes con excepción de que los 45 g. de amina primaria  
de alquilo secundario C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> se disuelven en una mezcla de reacción  
sintética consistente en 118 g. de n-heptano y 118 g. de undecano en vez  
de 225 g. de undecano. La mezcla de reacción agitada se trata con CO<sub>2</sub>  
a una presión de 35 Kg/cm<sup>2</sup> a una temperatura de 44°C. Después de,  
20 aproximadamente, 30 minutos se suspende la agitación y se separa la  
mezcla en dos fases. La concentración de las aminas en la fase de ex-  
tracto de metanol es de aproximadamente el 12% por peso, mientras  
que la fase de refinado contiene aproximadamente el 7% por peso, am-  
bos calculados sobre una base de CO<sub>2</sub>-libre. La pureza de la amina en  
25 el extracto de metanol sobre una base de disolvente, CO<sub>2</sub> y heptano-li-  
bre es de aproximadamente el 99% por peso en comparación con una pu-  
reza de aproximadamente el 95% por peso del ejemplo 4, parte A, cuan-  
do no se emplea heptano. Los resultados arriba citados establecen la se-  
lectividad mejorada en presencia de un disolvente contrario parafínico  
30 de peso molecular relativamente bajo.

1 EJEMPLO 7. - SEPARACION DE LAS AMINAS PRIMARIAS DE ALQUILO  
SECUNDARIO  $C_{10}$ - $C_{14}$  MEZCLADAS DEL UNDECANO UTILIZANDO  
DISTINTAS RELACIONES DE EXTRACTOS DE METANOL-AGUA BAJO  
MODERADAS PRESIONES DE  $CO_2$ .

5 Parte (A). - El procedimiento del Ejemplo 4, parte A se sigue excepto  
en que la mezcla de reacción agitada que comprende 45 g. de una mezcla  
de aminas primarias de alquilo secundario  $C_{10}$ - $C_{14}$  y 225 g. de undeca-  
no se pone en contacto con un disolvente extractor de metanol-agua con-  
sistente en 207 g. de metanol y 23 g. de agua (una relación 10:1 de me-  
10 tanol a agua) y el  $CO_2$  es añadido a la mezcla de reacción a  $7 \text{ Kg/cm}^2$   
(comparado con una presión de  $35 \text{ Kg/cm}^2$  utilizada en las pruebas del  
Ejemplo 4). La fase de extracto de metanol agua tiene una concentración  
de amina de aproximadamente el 17% por peso (calculado sobre una base  
de  $CO_2$ -libre) mientras que el refinado (parafínico) tiene en su fase una  
15 concentración de amina de aproximadamente el 2'5% por peso cuando se  
calcula sobre una base de  $CO_2$ -libre.

Las partes B hasta D del ejemplo 4 dan también  
pautas favorables de distribución de la amina entre el alcohol acuoso y  
20 la fase parafínica (refinado) cuando se usan otras relaciones de agua-al-  
cohol.

EJEMPLO 8. - SEPARACION Y PURIFICACION DE LAS MEZCLAS DE  
AMINA PRIMARIA ALQUILO SECUNDARIO  $C_{10}$ - $C_{14}$  DE LAS MEZCLAS  
DE REACCION QUE CONTIENEN NITROPARAFINA, CETONA, O IMPU-  
25 REZAS DE AMINA SECUNDARIA DE ALQUILO SECUNDARIO.

Utilizando el procedimiento, equipo y técnicas del  
Ejemplo 4, parte A, distintas mezclas conteniendo 45 g. de aminas  $C_{10}$ -  
 $C_{14}$  primarias de alquilo secundario, 255 g. de undecano, 248 g. de un  
50% de agua, 50% de metanol mezclado, y o bien 10 g. de amina secun-  
30 daria de alquilo secundario  $C_{10}$ - $C_{14}$ , 10 g. de nitroparafina  $C_{12}$  ó 10 g.  
de tridecano-2 son tratados con dióxido de carbono a  $43^\circ\text{C}$  y una presión

1 de 35 Kg/cm<sup>2</sup> de CO<sub>2</sub>. En cada caso, se forman dos fases después de de  
tener la agitación. Los análisis semi-cuantitativos por g. c. muestran  
que más del 73% de la amina se encuentra en la fase del metanol, mien-  
5 tras que, por lo menos, el 66% de la nitroparafina, cetona o amina se-  
cundaria, originalmente en la mezcla de reacción, se encuentra en la fa-  
se parafínica. Este ejemplo demuestra la eficiencia del proceso inventi-  
vo bajo circunstancias difíciles.

EJEMPLO 9. - BROTE TERMICO DE LA AMINA PRIMARIA DE ALQUI-  
LO SECUNDARIO DE LA FASE RICA EN METANOL QUE CONTIENE EL  
10 COMPLEJO DE AMINA-CO<sub>2</sub> Y PARAFINA.

Una fase de extracto conteniendo metanol, trideca-  
no y complejo de CO<sub>2</sub> de aminas primarias de alquilo secundario C<sub>13</sub> se  
deriva de la extracción de la mezcla de complejo-parafina CO<sub>2</sub>-amina  
con el metanol neto. El extracto contiene metanol, amina y parafina en  
15 porcentajes que se muestran más abajo y se calienta a 120°C en un fras-  
co con un caudal lento de nitrógeno durante 3 horas. La fase de metanol  
contiene 25 c. c. de CO<sub>2</sub>, medidos a temperatura y presión standard,  
por gramo de muestra. Al término del tiempo de calentamiento no queda  
en la muestra ningún CO<sub>2</sub> ni metanol. También se pierde por evapora-  
20 ción parte de tridecano. En la mezcla, las concentraciones de aminas,  
metanol y tridecano, antes y después del calentamiento se muestran más  
abajo:

% por peso (base CO <sub>2</sub> -libre)	Antes de calentar	Después de calentar
Metanol	aproximad. 66%	0
25 Amina primaria C <sub>13</sub> Alquilo secundario	aproximad. 23%	aproximad. 71%
Tridecano	aproximad. 11%	aproximad. 29%

EJEMPLO 10. - BROTE TERMICO DE LA AMINA PRIMARIA DE ALQUI-  
LO SECUNDARIO DE UNA FASE DE METANOL-AGUA QUE CONTIENE  
EL COMPLEJO DE AMINA-CO<sub>2</sub>

30 Una mezcla de los extractos de metanol-agua, pro

1 ducidos por la extracción del metanol-agua de una mezcla de tridecano  
complejo-CO<sub>2</sub> amina C<sub>13</sub> conteniendo aproximadamente 3 ml. de CO<sub>2</sub>/g.  
de muestra a la temperatura y presión standard y totalizando 1.375 ml.  
por volumen se somete a la destilación fraccionada a la presión atmosfé-  
5 rica. Se toman aproximadamente 1.044 de la parte alta, en mililitros  
por volumen; la temperatura final del recipiente es de 106°C. Después  
de haber terminado la destilación, el producto del fondo se enfría y reti-  
ra. Se separa en dos fases, 81'4 g. de fase alta y 232'3 g. de fase baja.  
La fase alta es predominantemente conteniendo de amina, 0'06 ml. CO<sub>2</sub>  
10 por gramo. La fase del fondo es predominantemente de agua y no contie-  
ne CO<sub>2</sub>.

EJEMPLOS 11 AL 31. - SEPARACION DE DIVERSAS MEZCLAS DE AMI-  
NA-CONTAMINANTE UTILIZANDO DISOLVENTES DE ALCANOL-AGUA  
CON Y SIN FORMACION DE UN COMPLEJO DE CO<sub>2</sub>.

15 Utilizando las técnicas descritas en los Ejemplos  
4 y 5, se realizan pruebas a 1 Kg/cm<sup>2</sup>, con los sustratos de amina de-  
signados, diluyentes y sistemas de disolvente mostrados en la Tabla 1,  
a continuación. Estos ejemplos muestran la amplia gama de aplicabili-  
dad del proceso instantáneo e ilustran, además, la selectividad mejora-  
da obtenida por la combinación de la formación del complejo de CO<sub>2</sub> y la  
20 extracción del disolvente

25

30

30 25 20 15 10 5 1

TABLA I

Ej. N°	Materiales de carga		Peso cargado, gramos					Pureza de amina extraída %			
	CO <sub>2</sub> utilizado	Amina impura	Amina	Alcohol	Agua	Temp. de separ. °C	Amina Distribuc. % Reñin. extrac.				
11	Si	C <sub>11</sub> primario de n-parafina	Metanol- Agua	15	85	90	10	26	4	96	83
12	No	"	"	15	85	90	10	27	38	62	70
13	Si	C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub>	"	15'0	85'3	90'3	10'2	25	5	95	79
14	No	"	"	14'9	85'5	90'4	10'7	22	46	54	68
15	Si	" Tolueno	"	15'1	85'5	90'4	60'0	27	56	44	78
16	No	"	"	15'0	85'4	90'3	60'3	25	96	4	46
17	Si	C <sub>10</sub> -C <sub>15</sub> Beta Aminas n-parafina	"	9'9	90'1	90'1	10'1	24	4	96	73
18	No	"	"	10'2	90'2	90'2	10'3	24	48	52	54
19	Si	C <sub>15</sub> -C <sub>20</sub> Beta Aminas	"	10'2	90'2	90'3	10'1	24	28	72	56
20	No	"	"	10'1	90'3	90'0	10'1	22	78	22	--
21	Si	C <sub>16</sub> -C <sub>20</sub> Sec. Alquilo prim. Aminas	"	10'0	90'0	90'3	9'9	24	40	60	56
22	No	"	"	10'0	90'2	90'4	10'4	24	91	9	--

26

TABLA 1 (Continúa 6n)

Ej. N.º	Materiales de carga		Peso cargado, gramos						Pureza de amina % Extrac. finalda %.		
	CO <sub>2</sub> utilizado	Amina impureza	Amina	Diluyente	Alcohol	Agua	Temp. de sepaf. °C	Distribuc. % Reín. Extrac.			
23	Si	n-butilamina n-parafina	Metanol	15'4	85'0	90'5	10'2	24	91	9	--
<p>⊠ C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> y C<sub>15</sub>-C<sub>20</sub> Beta aminas son compuestos de la fórmula NH<sub>2</sub> en donde R'' representa respectivamente C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub> alquilo y C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> alquilo.</p>											
24	Si	C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub> mezclas n-parafina	Metanol	20'1	60'0	90'1	10'2	29	5'8	94'2	73'6
<p>de aminas prim. de alquilo sec.</p>											
25	No	"	"	20'1	60'1	90'0	10'2	27	40'2	59'8	62'8
26	Si	"	"	20'2	29'9	90'1	10'0	29	2'6	97'4	73'9
27	No	"	"	20'1	29'9	90'0	10'0	28	21'0	79'0	63'0
28	Si	"	"	15'0	84'9	90'1	10'0	29	13'6	86'4	71'5
29	Si	"	Etileno- Alcohol- Agua	15'1	85'1	61'0	40'0	31	89'0	11'0	42'7
30	No	"	"	15'0	84'9	59'7	40'0	29	97'3	2'7	--
31	Si	"	"	15'1	84'9	89'6	10'0	31	71'8	28'2	59'0
<p>⊠ CO<sub>2</sub> añadido a la amina-contaminante sólamente, entonces el caudal CO<sub>2</sub> se termina y se añade el disolvente CO<sub>2</sub>-libre.</p>											





1 todo de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado porque una  
mezcla de amina y contaminante es tratada con dióxido de carbono en au-  
sencia del disolvente inerte hasta que sustancialmente la totalidad de di-  
5 dicho complejo de amina es formada, y entonces el disolvente inerte sus-  
tancialmente saturado con dióxido de carbono es añadido para formar las  
dos fases citadas.

3a) Nuevo proceso de separación de las aminas pri-  
marias de alquilo secundario de una mezcla de productos carbonados, en  
todo de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado porque el  
10 disolvente inerte es saturado con dióxido de carbono antes de ponerlo en  
contacto con dicho complejo.

4a) Nuevo proceso de separación de las aminas pri-  
marias de alquilo secundario de una mezcla de productos carbonados, en  
todo de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado porque la  
15 mezcla de amina y contaminante es tratada con dióxido de carbono en au-  
sencia del disolvente inerte, y el disolvente inerte es añadido a la mez-  
cla tratada para formar dos fases.

5a) Nuevo proceso de separación de las aminas pri-  
marias de alquilo secundario de una mezcla de productos carbonados, en  
20 todo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, ca-  
racterizado porque el complejo se descompone reduciendo la presión a la  
atmosférica, calentando a una temperatura que va desde sesenta hasta  
ciento cincuenta grados centígrados, o despresurizando, calentando y di-  
solviendo el  $\text{CO}_2$  a la presión relativa desde cero kilogramos por centí-  
25 metro cuadrado hasta uno con cuatro kilogramos por centímetro cuadra-  
do de gas inerte.

6a) Nuevo proceso de separación de las aminas pri-  
marias de alquilo secundario de una mezcla de productos carbonados, en  
todo de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado porque las  
30 aminas primarias de alquilo secundario contienen desde diez hasta venti-

1 cinco átomos de carbono y la mezcla amina-contaminante contiene desde  
aproximadamente el ocho por ciento hasta el veinte por ciento por peso  
de dichas aminas, y porque se pone en contacto dicha mezcla de aminas  
primarias de alquilo secundario a quince grados hasta cincuenta grados  
5 centígrados a una presión superatmosférica que va desde siete hasta  
treinta y cinco kilogramos por centímetro cuadrado con, por lo menos,  
un mol de  $\text{CO}_2$ , basado sobre cada mol de dicha amina, hasta que se for  
ma un complejo de amina-dióxido de carbono, poniendo en contacto dicha  
mezcla tratada de dióxido de carbono con desde uno hasta cinco partes  
10 por peso de una mezcla de disolvente alcohol-agua  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ , sustancial  
mente saturada con dióxido de carbono, formando una fase disolvente  
que contiene sustancialmente la totalidad de dicho complejo de amina-  
dióxido de carbono y una fase contaminante que contiene sustancialmente  
la totalidad de dichos contaminantes, separando dichas fases y descom  
poniendo dicho complejo.

15 7a) Nuevo proceso de separación de las aminas pri  
marias de alquilo secundario de una mezcla de productos carbonados, en  
todo de acuerdo con la primera reivindicación, caracterizado porque la  
mezcla contiene de ocho a veinte parte por peso de amina primaria de  
20 alquilo secundario conteniendo de diez a catorce átomos de carbono, des  
de noventa y dos hasta ochenta partes por peso de diluyente de parafina  
conteniendo diez a catorce átomos de carbono y desde cero hasta doce  
partes por peso de contaminante de amina de dichas aminas primarias  
de alquilo secundario, poniéndose en contacto dicha mezcla de amina pri  
25 maria de alquilo secundario a quince grados hasta cincuenta grados cen  
tígrados y una presión que va desde uno hasta uno con cero dos kilogra  
mos por centímetro cuadrado hasta treinta y cinco con setenta y cinco  
kilogramos por centímetro cuadrado con desde cero con cinco hasta cin  
co con cero moles de  $\text{CO}_2$  basado sobre cada mol de dicha amina, para  
30 formar un complejo de dióxido de carbono-amina, poniendo en contacto

1 dicha mezcla tratada-dióxido de carbono con desde cincuenta hasta qui-  
nientas partes por peso de disolvente de metanol-agua sustancialmente  
saturado con dióxido de carbono para formar una fase disolvente que con-  
tiene sustancialmente la totalidad de dicho complejo de amina-dióxido de  
5 carbono y una fase contaminante-diluyente parafínico conteniendo sustan-  
cialmente la totalidad de dichos contaminantes inicialmente en la mezcla  
que separan dichas fases y descomponiendo dicho complejo.

8a) Nuevo proceso de separación de las aminas pri-  
marias de alquilo secundario de una mezcla de productos carbonados, en  
10 todo de acuerdo con la séptima reivindicación, caracterizado porque el  
disolvente metanol-agua está sustancialmente saturado con dióxido de  
carbono antes de ponerlo en contacto con la mezcla tratada-dióxido de  
carbono.

9a) "NUEVO PROCESO DE SEPARACION DE LAS  
15 AMINAS PRIMARIAS DE ALQUILO SECUNDARIO DE UNA MEZCLA DE  
PRODUCTOS CARBONADOS".

Según queda sustancialmente descrito en la presen-  
te memoria descriptiva que consta de treinta y dos hojas, mecanografía-  
das por una sóla cara.

20

Madrid, a 18 ABR. 1974

El Agente Oficial.

MIGUEL FERNANDEZ LOAYSA PARRON  
P. P.

25

30