

433271

433271

Int. Cl.:	CO7C

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una...

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION.

RESIDENCIA: 135 East 42nd Street, NEW YORK, New York

10017 - ESTADOS UNIDOS.-

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION

DE AMINAS PRIMARIAS.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 428.507 del 26.12.73

1 Esta invención se refiere a la producción de
aminas a partir de parafinas. Más específicamente esta in-
vención se refiere a la producción de (secundario) alquil
aminas primarias que tienen de 12 a 30 átomos de carbono a
5 partir de material de alimentación de hidrocarburos parafí-
nicos que contienen compuestos de azufre perjudiciales para
la nitración y para la hidrogenación. En particular esta in-
vención se refiere a un procedimiento continuo para la pro-
ducción de aminas primarias a partir de materiales de ali-
mentación hidrocarbonados parafínicos impuros.

10 Hasta ahora las aminas primarias se preparaban
por nitración inicial de las parafinas con ácido nítrico,
dióxido de nitrógeno o tetróxido de dinitrógeno y reducción
subsiguiente de la nitroparafina hasta la amina en presen-
15 cia de un catalizador de hidrogenación. Los materiales de
alimentación empleados consistían en parafinas de 12 a 30
átomos de carbono y se suministraban esencialmente libres
de compuestos de azufre. Sin embargo, la mayoría de los pro-
ductos de partida parafínicos de C_{12} a C_{30} , comerciales,
20 contienen cantidades significativas de azufre, es decir,
cantidades de 20 partes por millón y superiores, como por
ejemplo, materiales derivados del desparafinado con urea de
mezclas de isoparafinas, naftenos, aromáticos, compuestos
de azufre y n-parafinas. La nitración de tales productos de
partida de parafinas impuras en el curso de la preparación
25 de aminas da como resultado la formación de materiales tipo
lodos durante la nitración. Cuando se consideran operacio-
nes continuas a lo largo de periodos prolongados de tiempo,
se pueden formar cantidades sustanciales del lodo en el cur-
30 so de la nitración. La hidrogenación subsiguiente del pro-

1 ducto nitrado en la que la nitroparafina se transforma en amina
na es afectado adversamente por el hecho de que el catali-
zador de hidrogenación disminuye en actividad. Como conse-
5 cuencia, para mantener el mismo nivel de conversión de ni-
troparafinas a aminas, se requieren condiciones de tempera-
turas de hidrogenación más severas. Sin embargo, las tempe-
raturas más elevadas afectan adversamente la selectividad y
el rendimiento para el producto de aminas primarias desea-
do. Además las aminas derivadas de tales materiales de ali-
10 mentación de parafinas que contienen azufre poseerán niveles
similares de impurezas de azufre que los presentes en la
alimentación. Como puede verse las impurezas conducen en úl-
timo término a un proceso muy poco satisfactorio para con-
versión de parafinas a aminas.

15 En sentido amplio, esta invención comprende un
procedimiento para producir aminas primarias a partir de pa-
rafinas que comprende:

20 (a) nitración de una carga de parafina sustan-
cialmente libre de compuestos de azufre y conversión de
aproximadamente 5 a 50 por ciento en peso de la parafina
para producir una mezcla líquida que contiene parafina, ni-
troparafina y subproductos;

(b) hidrogenación de la mezcla líquida de (a)
y conversión de la nitroparafina a amina primaria;

25 (c) recuperación de la amina primaria que se
obtiene en (b) de una mezcla de parafina y sub-productos;

30 (d) introducción de un material de alimenta-
ción de parafinas impuras que contiene al menos 20 partes
por millón de azufre como compuestos de azufre e hidrogena-
ción del material de alimentación en presencia de un cata-

1 lizador de hidrogenación a una temperatura de aproximadamen-
te 260° a 415,6° C (500-780° F) preferiblemente 315,6 a 398,9
(600-750° F);

5 (e) hidrogenación de la mezcla de parafina y subproduc-
tos de (c); y

(f) introducción del material de alimentación hidroge-
nado de (d) y de la mezcla hidrogenada de (e) como carga pa-
rafínica a (a).

10 En otro aspecto al material de alimentación impuro y la
mezcla de parafina y subproductos de la etapa (c) son hidro-
genados juntos inicialmente a una temperatura de 121,1° a
260° C (250 a 500° F) y subsiguientemente a 315,6 a 398,9° C
(600 a 750° F). En un aspecto particularmente deseable, la
15 mezcla de parafina y subproducto de la etapa (c) se hidrogena
en la etapa (e) inicialmente a una temperatura entre aproxima-
damente 121,1 a 260° C (250 a 500° F) y subsiguientemente se
hidrogena a una temperatura desde aproximadamente 315,6° a
398,9° C (600 a 750° F).

20 En un aspecto muy preferido la mezcla de parafina y sub-
producto de la etapa (c) se hidrogena inicialmente desde
aproximadamente 121,1° a 260° C (250 a 500° F) y la mezcla hi-
drogenada inicialmente junto con el material de partida impuro
se hidrogena juntos a continuación a una temperatura de apro-
ximadamente 315,6 a 398,9° C (600 a 750° F).

25

DESCRIPCION DEL MATERIAL PARAFINICO DE
ALIMENTACION

30

El material de partida parafínico impuro de alimenta-
ción que contiene cantidades sustanciales de compuesto de azu-
fre, que es por lo menos de 20 partes por millón de azufre en
forma de compuestos de azufre e incluso hasta 2000 partes

1 por millón, comprende hidrocarburos alifáticos de cadena
recta que contienen de 12 a 30 átomos de carbono. Tales hi-
drocarburos incluyen n-dodecano, n-tetradecano, n-pentade-
cano, n-octadecano, n-eicosano, n-docosano, n-pentacosano,
5 n-octacosano, y n-triacontano.

Entre los hidrocarburos parafínicos típicos y
mezclas de los mismos aplicables a esta invención, se inclu-
yen hidrocarburos que contienen de 12 a 30 átomos de carbo-
no que pueden obtenerse, por ejemplo, de procedimientos ta-
10 les como desparafinado con urea o disolvente que son capa-
ces de recuperar n-parafinas de mezclas de isoparafinas,
naftenos, aromáticos y n-parafinas. Se pueden obtener mez-
clas de n-parafinas que contienen de 12 a 25 átomos de car-
bono, o 15 a 21 átomos de carbono, ó 20 a 30 átomos de car-
15 bono.

Las parafinas normales se obtienen generalmen-
te de fracciones de petróleo seleccionadas. Ordinariamente,
los crudos parafínicos se eligen como fuente o material ba-
se para las n-parafinas. Todos los crudos, sin embargo, in-
20 cluyendo aquellos considerados como dulces contienen algo
de compuestos de azufre y el contenido en azufre del crudo
puede variar de unas pocas décimas por ciento hasta por en-
cima de un cinco por ciento. Los compuestos de azufre se
distribuyen a través de todas las fracciones que pueden des-
25 tilarse a partir del crudo. Generalmente, sin embargo, la
cantidad de azufre aumenta al elevarse el intervalo de ebu-
llición de la fracción. Como consecuencia, un destilado de
petróleo obtenido a partir del crudo y que comprende para-
finas normales que tienen de 12 a 30 átomos de carbono con-
30 tendrá compuestos de azufre. Entre los compuestos de azu-

1 fre encontrados típicamente en la fracción de petróleo de
C₁₂ a C₃₀ están mercaptanos, tiófenos, sulfuros de arilo,
sulfuros de alquilo y sulfuros de cicloalquilo que tienen
5 puntos de ebullición que varían dentro del intervalo de pun-
tos de ebullición de las parafinas de C₁₂ a C₃₀. La separa-
ción de las parafinas normales, por ejemplo, por desparafi-
nado con disolvente o desparafinado con urea no separa to-
dos los compuestos de azufre de la n-parafina, y los com-
puestos de azufre tales como n-alquilmercaptanos y sulfuros
10 de n-alquilo permanecen en el material de alimentación de
n-parafina junto con una porción de tiofenos, sulfuros de
arilo, sulfuros de cicloalquilo, isoalquilmercaptanos y sul-
furos de isoalquilo. Por lo general, el material de ali-
mentación de n-parafina contendrá de aproximadamente 20 a 2000
15 partes por millón en peso de azufre presente en forma de
compuestos organosulfurados, dependiendo la cantidad del
intervalo de ebullición de la fracción y de la técnica uti-
lizada para separar la n-parafina de la fracción. Además de
los compuestos de azufre, el material de alimentación de n-
20 parafina puede contener también de 0 a 10.000 partes por mi-
llón de otros materiales que tienen de 12 a 30 carbonos ta-
les como olefinas lineales, olefinas no lineales, compues-
tos de nitrógeno que incluyen n-alquilaminas y n-alquilni-
trilos y compuestos n-alquiloxygenados que incluyen peróx-
25 dos, alcoholes, y cetonas. Además el material de partida n-
parafínico puede contener hidrocarburos de C₁₂ a C₃₀ tales
como isoparafinas, naftenos y aromáticos, que hierven en el
intervalo del material de alimentación, en cantidades de 0
a 20 por ciento en peso. Preferiblemente el material de ali-
30 mentación está sustancialmente exento de los hidrocarburos

1 que no son n-parafínicos, esto es cantidades menores a 5
por ciento en peso.

NITRACION

5 La nitración de la carga de hidrocarburos pa-
rafinicos de C₁₂ a C₃₀ a mono-nitroparafinas secundarias se
realiza en un proceso líquido-vapor. El material de alimen-
tación de hidrocarburos parafínicos proporcionado aquí y
discutido más completamente a continuación y los materiales
10 de reciclado hidrogenados juntos, que forman la carga, se
ponen en contacto con un agente de nitración, tal como dió-
xido de nitrógeno, tetróxido de dinitrógeno o ácido nítri-
co, a una temperatura de aproximadamente 121,1^o a 260^oC
(250 a 500^oF) a presiones que varían desde la atmosférica
a 20 atmósferas con lo que se transforma desde aproxima-
15 damente 5 a 50 por ciento del hidrocarburo parafínico, prin-
cipalmente, a la correspondiente mono-nitroparafina secun-
daria. Por mono-nitroparafina secundaria se entiende que el
grupo nitro está predominantemente en una posición que no
sea la del átomo de carbono terminal de la parafina.

20 La cantidad de agente de nitración empleado
puede variar entre amplios límites como por ejemplo, de
aproximadamente 0,05 a 0,55, preferiblemente 0,1 a 0,3 mo-
les de agente de nitración por mol de parafina. Cualquier
exceso de agente de nitración puede ser recuperado junto
25 con, por ejemplo, óxido nítrico, un subproducto gaseoso de
la reacción; éste último se oxida posteriormente en opera-
ciones continuas a dióxido de nitrógeno y se recicla a la
corriente de agente de nitración para reintroducirlo en la
zona de reacción de nitración.

30 En el curso de la nitración se forman subpro-

1 ductos de reacción que incluyen cetonas, alcoholes, ácidos
carboxílicos, nitritos, nitratos de C_{12} a C_{30} y subproductos
5 multifuncionales, tales como dinitroparafinas, nitroalco-
holes, nitrocetonas, nitroolefinas, nitroácidos y trinitro-
parafinas. Estos subproductos se llevan en el líquido de
nitración bruto después de separar gases que se desprenden
tales como nitrógeno, óxido nitroso, dióxido de carbono, mo-
nóxido de carbono, óxido nítrico, agua y agente de nitra-
ción sin reaccionar. El producto líquido nitrado bruto com-
10 prende típicamente de 5 a 35 por ciento en peso de nitropa-
rafina y de 0,5 a 15 por ciento en peso de subproductos.

HIDROGENACION A AMINA

15 Las mono-nitroparafinas secundarias descritas
antes contenidas en el producto nitrado líquido bruto se
hidrogenan sustancialmente a (secundario)alquil aminas pri-
marias a temperaturas medias de conversión que varían de
aproximadamente $37,78^{\circ}$ a $232,2^{\circ}\text{C}$ (100 a 450°F) en presen-
cia de catalizadores convencionales bien conocidos. Prefe-
riblemente el producto líquido bruto se lava con sosa caús-
20 tica en un medio acuoso antes de la hidrogenación con lo
que se separa parte de los subproductos dañosos para la vi-
da del catalizador de hidrogenación.

25 El producto hidrogenado líquido bruto compren-
de una n-parafina de C_{12} a C_{30} , (secundario)alquil amina
primaria y cantidades menores de secundario(alquil)amina se-
cundaria, alcoholes, cetonas, nitroparafina sin transfor-
mar, agua y productos polifuncionales tales como nitroami-
nas, aminocetonas y aminoalcoholes. Se pueden emplear pro-
cedimientos de recuperación convencionales para recuperar
30 la deseada amina primaria como por destilación del producto

1 hidrogenado por fraccionamiento en atapas. Además, la amina puede ser transformada y recuperada como una sal de amina por reacción del producto líquido bruto con un ácido inorgánico seguido de posterior tratamiento de la sal de

5 amina con álcali y recuperación después de la amina primaria por destilación. En otro procedimiento, se trata la amina que contiene producto de hidrogenación líquido con dióxido de carbono a aproximadamente 15 a 100°C bajo presiones manométricas que varían de 6,8 atm a 34,0 atm (100 a 500

10 p.s.i.g.) donde el producto hidrogenado se mezcla con aproximadamente 1 a 10 moles de dióxido de carbono por mol de amina presente en el producto de hidrogenación hasta que se forman cantidades sustanciales de un complejo amina-dióxido de carbono en mezcla con parafinas y subproductos. Esta mezcla se pone después en contacto con 1 a 5 partes en peso de

15 mezcla disolvente alcohol-agua sustancialmente saturada con dióxido de carbono. El contacto de la parafina y el complejo con la mezcla disolvente, por ejemplo, metanol-agua, da lugar a una fase disolvente que contiene sustancialmente

20 todos los subproductos de nitroparafina y amina secundaria. Podrá apreciarse que la técnica de separación que emplea dióxido de carbono es selectiva al separar la amina primaria y rechazar la amina secundaria. La separación que emplea un ácido inorgánico fuerte extrae tanto la amina primaria como la secundaria que pueden separarse subsiguientemente por destilación después de la neutralización. La fase disolvente se calienta después de esta a 60 a 150°C ó, alternativamente, se reduce la presión de la fase disolvente con lo que se separa rápidamente la amina y se despiden el

25 dióxido de carbono y una parte del disolvente. La amina se

30

1 recupera del disolvente residual por destilación o por una
combinación de destilación y decantación y la pureza de la
amina recuperada está por encima de 95 por ciento en peso.

5 La mezcla de la nitroparafina sin reaccionar
y subproductos de las reacciones de nitración e hidrogena-
ción y la n-parafina sin transformar separada de las aminas
primarias forma un producto refinado que se mejora por la
hidrogenación de reciclado que se describe con detalle a
continuación.

10 HIDROGENACIÓN DEL MATERIAL DE ALIMENTACION

El material de alimentación de n-parafina impu-
ra descrito antes, que contiene por lo menos 20 y hasta
2000 partes por millón de azufre en forma de compuestos de
azufre, se hidrogena sobre un catalizador convencional de
15 hidrogenación resistente al azufre a una temperatura de
260°C a 415,6°C (500-780°F), preferiblemente 315,6°C a 398,9°C
(600-750°F) con lo que los compuestos de azufre se transfor-
man en sulfuro de hidrógeno e hidrocarburos para proporci-
onar un material de alimentación hidrogenado que comprende
20 menos de 10 partes por millón de azufre en forma de compues-
tos de azufre. El sulfuro de hidrógeno y los hidrocarburos
más ligeros que C₁₂ se separan del material hidrogenado por
ejemplo, por fraccionamiento o expulsión. Además cualquier
impureza presente en el material de alimentación tal como
25 n-alquilmcaptanos, sulfuros de n-alquilo, olefinas linea-
les, n-alquilaminas, nitritos de n-alquilo y productos n-al-
quiloxygenados se hidrogenan a n-parafinas, y como subpro-
ducto sulfuro de hidrógeno, amoniaco o agua. Una ventaja del
presente procedimiento es que proporciona material de partida
30 por conversión de estas impurezas adicionales a n-parafinas

1 por hidrogenación.

5 Se emplean catalizadores de hidrogenación convencionales resistentes a la desactivación por compuestos de azufre, que incluyen, por ejemplo, catalizadores de meta-
les del Grupo VIII tales como níquel, cobalto, platino, paladio, rodio y rutenio. Los catalizadores pueden ir soportados sobre kieselguhr, sílice o alúmina. Preferiblemente, los solicitantes emplean un metal del Grupo VIII sobre soporte de alúmina o una mezcla de un metal del Grupo VIII y un
10 metal del Grupo VIB tal como molibdeno o tungsteno sobre soporte de alúmina. Catalizadores muy preferidos son platino sobre alúmina, cobalto-molibdeno sobre alúmina o níquel-molibdeno sobre alúmina. La hidrogenación del material de partida impuro se realiza en la presencia de presiones de hidrógeno que varían de 6,8 atm a 102 atm de presión manométrica (100 a 1500 p.s.i.g.) durante periodos de 0,1 a 5 horas. En el tratamiento continuo, el material de partida impuro se introduce en un reactor de hidrogenación a velocidades cúbicas de 0,2 a 10 v/v/hr.

20

HIDROGENACION DE RECICLADO

La nitroparafina sin reaccionar y los subproductos de las reacciones de nitración e hidrogenación en mezcla con la parafina separada y descrita antes se mejoran y se hacen adecuadas para reciclarse e introducirse en la
25 reacción de nitración inicial por medio de un tratamiento de hidrogenación. Típicamente la mezcla de reciclado destinada a hidrogenación de acuerdo con la presente invención es predominantemente n-parafina de C_{12} a C_{30} que contiene de 0 a 5 por ciento en peso de nitroparafina sin transformar y de 0,5 a 15 por ciento en peso de todos los subproduc-
30

1 tos. Entre los subproductos representativos están los mate-
riales oxigenados, nitrados o nitrooxidados de C₁₂ a C₃₀,
de los que son ejemplo alcoholes, cetonas y productos poli-
5 funcionales que incluyen nitrocetonas, nitroalcoholes, ni-
tratos, nitritos y dinitroparafinas. La mezcla puede tam-
bién contener subproductos aminados tales como aminas secun-
darias, aminocetonas, aminoalcoholes y producto amina sin
extraer. La alimentación para el tratamiento de hidrogena-
ción puede también incluir corrientes de subproducto del pro-
10 ceso tales como, por ejemplo, las colas de la destilación
de aminas que consisten en primer lugar en aminas secunda-
rias y productos polifuncionales como aminoalcoholes o ami-
nocetonas. También el material orgánico que surge con ácido
del extracto caústico generado al contacto del producto de
15 nitración bruto contiene compuestos orgánicos que pueden con-
vertirse en parafinas por reciclado y la corriente de para-
fina derivada de la destilación al vacío inicial de las ami-
nas brutas pueden añadirse a la mezcla de reciclado destina-
do a la hidrogenólisis. Estas corrientes residuales, cuando
20 se mejoran según la presente invención, eliminan la necesi-
dad de tratamiento y servicios especiales y al mismo tiem-
po contribuyen a la recuperación de material de partida va-
lioso. La mezcla puede contener parte o todos los subproduc-
tos mencionados antes en cantidades variables que dependen
25 de las condiciones y de la reacción empleada para la nitra-
ción inicial de la parafina, la hidrogenación subsiguiente
de la nitroparafina a amina primaria y el procedimiento em-
pleado para separar y recuperar la (secundario) alquil ami-
na primaria.

30

La anterior mezcla de n-parafina, nitroparafi-

1 na y subproductos pueden convertirse esencialmente en una
corriente de reciclado compuesta de al menos 98 y preferi-
blemente 99 por ciento en peso o más de pureza de n-parafi-
na de C₁₂ a C₃₀ original mientras que se elimina el craqueo
5 o la isomerización de la parafina y donde el material ade-
cuado para reciclado a la reacción de nitración inicial es-
tá sustancialmente libre de olefinas, n-parafinas isomeriza-
das, materiales oxigenados e hidrocarburos ligeros craquea-
dos, hidrogenando catalíticamente la mezcla a temperatura
10 de aproximadamente 315,6° a 398,9°C (600 a 750°F), preferi-
blemente entre 343,3° y 376,7°C (650 y 710°F) durante un
tiempo de duración suficiente, con lo que los compuestos
oxigenados y nitrogenados lineales en C₁₂ a C₃₀ contenidos
en la mezcla se transforman sustancialmente en n-parafinas.
15 Cuando la mezcla contiene nitroparafinas sin transformar,
nitratos y nitritos, se hidrogena inicialmente la mezcla a
121,1° a 260°C (250 a 500°F) y después se hidrogena a 315,6°
a 398,9°C (600 a 750°F).

20 En algunos casos puede ser deseable un trata-
miento de hidrogenación adicional como, por ejemplo, cuando
el producto líquido hidrogenado a aproximadamente 315,6° a
398,9° (600 a 750°F) se ve que contiene pequeñas cantidades
de olefinas. Tal tratamiento de hidrogenación adicional pue-
de llevarse a cabo aproximadamente a 232,2° a 343,3°C (450°
25 a 650°F) con lo que las olefinas se convierten a n-parafi-
na.

30 En general, la hidrogenación de la mezcla se
lleva a cabo en presencia de presiones manométricas de hi-
drógeno que varían de 6,8 atm a 102 atm (100 a 1500 p.s.i.g.)
durante periodos de 0,1 a 5 horas. En tratamiento continuo,

1 la mezcla puede introducirse a velocidades cúbicas de 0,2 a
10 v/v/hr. Se pueden emplear catalizadores de hidrogenación
convencionales, como por ejemplo, níquel, cobalto, molibde-
no, platino, paladio y rodio. Los catalizadores pueden ir
5 sobre soportes de kieselguhr, sílice o alúmina como es bien
conocido en la especialidad. Preferiblemente, los solicitantes
emplean un metal del Grupo VIII o una mezcla de metal
del Grupo VIB y VIII sobre un soporte de alúmina. Un cata-
lizador muy preferido se compone de platino o de níquel-mo-
10 libdeno o cobalto-molibdeno sobre un soporte de alúmina.

HIDROGENACION COMBINADA DE MATERIAL
DE ALIMENTACION Y RECICLADO.

En las realizaciones preferidas de esta invención
el material de alimentación impuro y la mezcla de reciclado
15 se hidrogenan juntos sobre catalizadores convencionales des-
critos antes a temperaturas de aproximadamente 315,6º a
398,9ºC (600 a 750ºF). El material de alimentación y la mez-
cla se pueden combinar antes de su introducción al reactor
de hidrogenación o se pueden introducir simultáneamente las
20 corrientes individuales en el reactor y ponerse en contacto
con el catalizador en las condiciones de hidrogenación de
315,6º a 398,9ºC (600 a 750ºF), presiones manométricas de
hidrógeno de 6,8 a 102 atm (100 a 1500 p.s.i.g.) durante pe-
riodos de 0,1 a 5 horas o a velocidades cúbicas de 0,2 a
25 10 v/v/hr. En un aspecto muy preferido, se hidrogena inicia-
mente la mezcla de reciclado a 121,1º a 260ºC (250 a 500ºF)
y la mezcla hidrogenada inicialmente junto con el material
de alimentación impuro se hidrogenan juntas a continuación
a aproximadamente 315,6º a 398,9ºC (600 a 750ºF). En otro
30 aspecto, el material de alimentación impuro y la mezcla se

1 hidrogenan juntos a 121,1° a 260°C (250 a 500°F) y subsi-
guintemente se hidrogenan a 315,6° a 398,9°C (600 a 750°F).
La hidrogenación combinada de material de alimentación y
mezcla juntamente es particularmente ventajosa en cuanto que
5 se economiza en los costes de construcción y operación por-
que el número de reactores de hidrogenación necesarios se
reduce y se simplifican los sistemas de tratamiento con hi-
drógeno.

10 El presente procedimiento que comprende las mejoras
relacionadas con la purificación del material de partida
impuro y la corriente de reciclado, proporciona un procedi-
miento altamente selectivo para la producción de (secundario)
alquil aminas primarias esencialmente libres de compuestos
de azufre. Estas aminas pueden emplearse como agentes de des-
15 moldeo, estabilizadores de congelación-deshelado de emulsio-
nes, agentes dispersantes de pigmentos, catalizadores de po-
liuretano y agentes de desincrustado y de eliminación de pol-
vos. Las aminas pueden también emplearse como inhibidores
de corrosión, agentes de control de bacterias nocivas, dis-
20 persantes de lodos y como detergentes y anticongelantes en
gasolinas.

Para completar ilustrativamente la naturaleza
de esta invención y la manera de practicar la misma, se pre-
sentan los siguientes ejemplos. En estos ejemplos el señala-
25 do, es el mejor modo de llevar a cabo la invención.

EJEMPLO I

Se lleva a cabo un proceso continuo para con-
vertir n-parafinas a (secundario)alquil aminas primarias
por suministro de una carga de n-parafina de C₁₂ a C₂₆ que
30 tiene un peso molecular medio de 271 siendo la mayor canti-

1 dad de parafinas en tanto por ciento en peso: C₁₆ 4,8%,
C₁₇ 9,6%, C₁₈ 15,8%, C₁₉ 17,4%, C₂₀ 16,6%, C₂₁ 13,5%,
C₂₂ 9,2% y C₂₃ 5,7%.

5 Se nitran 45,3 kg (100 libras) por hora de la
carga con 2,17 kg (4,8 libras) por hora de dióxido de ni-
trógeno procediendo la nitración a 168° a 173°C (335 a
345°F) a la presión atmosférica durante dos horas.

10 Se lavan con sosa caústica en forma continua
47,1 kg (104 libras) del producto parafínico nitrado bruto
que comprende aproximadamente 33,5 kg (74 libras) de parafina,
10,8 kg (24 libras) de nitroparafinas y 2,7 kg (6 li-
bras) de parafinas oxidadas y compuestos polifuncionales
empleando, aproximadamente, 13,5 kg (30 libras) por hora de
hidróxido sódico acuoso en un mezclador en línea a 82,2°C
15 (180°F). La capa acuosa resultante se separa en un decanta-
dor y se saca. Se lava la capa orgánica a 82,2°C (180°F)
con 2,26 kg (5 libras) por hora de agua en una torre de ex-
tracción en contracorriente, convencional. El producto ni-
trado lavado contiene 9,96 kg (22 libras) de parafina ni-
trada y 35,3 kg (78 libras) de n-parafina y otros materia-
les que incluyen cetonas, nitritos y nitratos. Se añaden
22,6 kg (50 libras) de heptano al producto bruto para faci-
litar el manejo en las subsiguientes etapas del tratamien-
to.

25 La composición de parafina nitrada bruta se in-
troduce a una temperatura de entrada de 110°C (230°F) a un
reactor de hidrogenación que contiene un catalizador de hi-
drogenación compuesto de 1 por ciento en peso de paladio so-
bre carbón, a velocidad cúbica horaria del líquido de 1,8
30 volúmenes de líquido por volumen de catalizador por hora.

1 La hidrogenación se lleva a cabo a una presión manométrica
de hidrógeno de 34 atm (550 p.s.i.g.) y hasta una tempera-
tura de conversión máxima de 193,3°C (380°F). En la hidro-
5 genación siguiente toda la nitroparafina se reduce sustan-
cialmente a amina. El hidrógeno, amoníaco y parte de agua se
separan como gases y el agua restante y el amoníaco se decan-
tan del producto de hidrogenación bruto recuperado a 43,3°C
(110°F).

10 Se ponen en contacto 21,29 kg (147 libras) por
hora del producto de hidrogenación bruto que incluye el hep-
tano añadido antes y se satura con 4 kg (9 libras) por hora
de dióxido de carbono a 20,4 atm de presión manométrica
(300 p.s.i.g-) y 43,3°C (110°F) con lo que se forma un com-
plejo amina-dióxido de carbono. Se pone en contacto el pro-
15 ducto de hidrogenación bruto saturado de dióxido de carbono
en contracorriente, en una torre, con 22,2 kg (490 libras)
por hora de una mezcla disolvente que comprende 70 por cien-
to en peso de metanol y 30 por ciento en peso de agua, ha-
biendo sido previamente saturada la mezcla disolvente con
20 4,5 kg (10 libras) por hora de dióxido de carbono a 20,4
atm de presión manométrica (300 p.s.i.g.) y 43,3°C (110°F).
Al ponerse en contacto el producto de hidrogenación bruto
saturado de dióxido de carbono con la mezcla disolvente, el
complejo de amina primaria se transfiere desde la corriente
25 predominantemente de parafina a la corriente de disolvente.

30 La corriente de parafina descargada de amina
se reduce subsiguientemente a la presión atmosférica en un
tambor de expulsión sobre el cual se separa por encima el
dióxido de carbono y el heptano. La corriente de disolven-
te enriquecida en amina se calienta a 65,56°C (150°F) y se

1 introduce en una torre de expulsión mantenida a la presión
atmosférica donde el dióxido de carbono, junto con algo de
metanol y agua se separan por encima. La corriente del fon-
do que contiene agua, heptano y aminas brutas se separa co-
5 mo dos fases, es decir una fase acuosa que contiene algo de
metanol y aminas y una fase aminica bruta que contiene hep-
tano y algo de agua.

Se calientan 9,5 kg (21 libras) por hora de la
fase de amina bruta a 119°C (248°F) y se expulsa a 100 mm
10 Hg con lo que se separa como antes sustancialmente to-
do el metanol residual, agua y heptano. La fase amina bruta
expulsada se destila después al vacío para separar el meta-
nol residual, agua, hidrocarburos parafínicos y las aminas
más ligeras que C₁₂. Finalmente la fase aminica se destila
15 al vacío para producir 7,7 kg por hora (17 libras) de amina
purificada que contiene 97 por ciento en peso de aminas pri-
marias y menos de 5 partes por millón de azufre en forma de
compuestos organo sulfurados. Se recuperan aproximadamente
0,9 kg (2 libras) de colas.

20 La corriente de parafina descargada de amina
del tambor de expulsión de refinado después de expulsar el
heptano se combina con la corriente residual predominate-
mente parafínica, derivada de la destilación al vacío de
aminas brutas, para formar una corriente de reciclado que
25 comprende aproximadamente 94,9 por ciento de hidrocarburos,
0,6 por ciento de hidrocarburos nitrados y aproximadamente
4,5 por ciento de oxigenados y otros subproductos.

La corriente de reciclado mezclada se introduce
en un reactor de hidrogenación inicial a la velocidad de
30 3,17 kg (77 libras) por hora y se hidrogena a 204,4°C (400°F)

1 con 0,9 kg (2 libras) por hora de hidrógeno a una veloci-
dad cúbica horaria de líquido de 2,0 en presencia de un ca-
talizador de níquel-molibdeno sobre alúmina.

5 Se hidrogenan 6,8 kg (24 libras) de un mate-
rial de alimentación parafínico impuro que tiene un peso mo-
lecular de 271 con una mayor proporción de componentes que
corresponden a los descritos como carga en lo anterior y
que contiene 715 partes por millón de azufre presente en
10 forma de compuestos organo sulfurados junto con el producto
de la hidrogenación inicial, descrito antes, a una veloci-
dad de 45,75 kg (101 libras) por hora a 354,4°C (670°F) con
1,35 kg (3 libras) por hora de hidrógeno a una velocidad
cúbica horaria de líquido de 0,9 en presencia de un catali-
zador sulfuro de níquel-sulfuro de molibdeno sobre alúmina.
15 Después de separar hidrógeno, amoníaco, sulfuro de hidróge-
no, sulfuro de amonio y agua, el producto hidrogenado con-
tiene aproximadamente 5 partes por millón de azufre presen-
te en forma de compuestos de azufre y se reciclan 45,3 kg
(100 libras) para su introducción al reactor de nitración
20 como carga de n-parafina de C₁₂ a C₂₆.

EJEMPLO II

25 Se introduce un material de alimentación de pa-
rafina impura que contiene 715 partes por millón de azufre
como en el Ejemplo I como carga en un reactor de nitración
en las condiciones descritas en el ejemplo precedente. Se
observa una formación sustancial de lodos en el reactor de
nitración y producto de nitración bruto. La hidrogenación
del producto bruto que contiene lodo, después de filtración
y lavado caústico, requiere una temperatura de entrada más
30 alta, de 135,6°C (276°F), y una velocidad cúbica menor, de

1 1,0, que las del Ejemplo I para obtener el mismo grado de
hidrogenación de nitroparafinas. Sin embargo, estas condi-
ciones reducen la selectividad a amina primaria y aumentan
la cantidad de formación de amina secundaria. El producto
5 de amina primaria separada como en el Ejemplo I contiene
520 partes por millón de azufre presente en forma de com-
puestos organosulfurados.

En resumen, la Patente de Invención que se so-
licita, deberá recaer sobre las siguientes

10 REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de ami-
nas primarias a partir de parafinas por nitración de una
carga de parafina e hidrogenación de las parafinas nitradas
resultantes caracterizado por:

15 (a) nitración de una carga de parafina sustan-
cialmente libre de compuestos de azufre y conversión de
aproximadamente 5 a 50 por ciento en peso de la citada para-
fina para producir con ello una mezcla que contiene parafi-
na, nitroparafina y subproductos;

20 (b) hidrogenación de la citada mezcla de la
etapa (a) y conversión de la citada nitroparafina en amina
primaria;

25 (c) recuperación de la citada amina primaria
formada en la etapa (b) a partir de una mezcla de parafina
y subproductos;

30 (d) introducción de un material de alimenta-
ción de parafina impura que contiene por lo menos 20 partes
por millón de azufre en forma de compuestos de azufre e hi-
drogenación de dicho material de alimentación en presencia
de un catalizador de hidrogenación a una temperatura de

1 260° a 415,6° C (500 a 780° F).

(e) hidrogenación de dicha mezcla de parafina y subproductos de la etapa (c); y

5 (f) introducción del citado material hidrogenado de la etapa (d) y de la citada mezcla hidrogenada de la etapa (e) como dicha carga de parafina a la etapa (a).

2. Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha parafina de la etapa (a) es un hidrocarburo alifático de cadena recta que tiene de 12 a 30 átomos de carbono.

10 3. Un procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el citado material de alimentación impuro de la etapa (d) y la citada mezcla de parafina y subproductos de la etapa (c) se hidrogenan juntos a aproximadamente 315,6° a 398,9° C (600 a 750° F).

15 4. Un procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado porque el citado material de alimentación impuro de la etapa (d) y la citada mezcla de parafina y subproductos de (c) se hidrogenan juntos inicialmente a 121,1° a 260° C (250° a 500° F) y a continuación a 315,6° a 398,9° C (600 a 750° F).

20 5. Un procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicha mezcla de parafina y subproductos de la etapa (e) se hidrogena inicialmente entre aproximadamente 121,1° a 260° C (250 a 500° F) y se hidrogena subsiguientemente de aproximadamente 315,6° a 398,9° C (600 a 750° F).

25 6. Un procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicha mezcla de parafina y subproductos de la etapa (c) se hidrogena inicialmente entre

30

1 aproximadamente 121,1º y 260ºC (250 y 500ºF) y subsiguiente
mente se hidrogena junto con el citado material de aliment-
tación impuro de (d) entre aproximadamente 315,6º y 398,9ºC
(600 y 750ºF).

5 7. Un procedimiento, según cualquiera de las
reivindicaciones precedentes caracterizado porque dicha hi-
drogenación en la etapa (e) se lleva a cabo entre aproxima-
damente 121,1º y 398,9ºC (250 y 750ºF).

10 8. Un procedimiento, según cualquiera de las
reivindicaciones precedentes caracterizado porque dicha hi-
drogenación de la etapa (d) y/o la de la etapa (e) se lleva
a cabo en presencia de un catalizador de un metal del Grupo
VIII sobre alúmina.

15 9. Un procedimiento, según la reivindicación
8, caracterizado porque dicho catalizador contiene adicio-
nalmente un metal del Grupo VIB.

20 10. Un procedimiento, según cualquiera de las
reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mez-
cla nitrada de la etapa (a) se purifica por lavado con una
base antes de la hidrogenación en la etapa (b).

11. Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE AMINAS PRIMARIAS.

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva que consta de veintidos pá-
ginas mecanografiadas .

Madrid, 23 Diciembre 1974
BERNARDO UNGRIA
p.p.