

433212 140054

Int. Cl.:	<del>CO7B</del>
	CO7B, 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 CONVERTIR UNA MEZ  
CLA DE N-PARAFINAS Y SUBPRODUCTOS N-PA-  
RAFINICOS EN N-PARAFINAS PRACTICAMENTE  
PURAS.

Prioridad: Patente estadounidenses n.º 428.508 del 26-12-1973  
428.639 26-12-1973

IN.-

1           Esta invención se refiere a un procedimiento para con-  
vertir mezclas que contienen n-parafinas en n-parafinas prác-  
ticamente puras. En especial, esta invención se refiere a un  
procedimiento para convertir mezclas de n-parafinas  $C_6-C_{30}$  y  
5 subproductos  $C_6-C_{30}$  en n-parafinas  $C_6-C_{30}$  prácticamente puras,  
por hidrogenación catalítica.

Los hidrocarburos parafínicos normales que contienen  
de 6 a 30 átomos de carbono constituyen materiales de alimen-  
tación valiosos que pueden ser convertidos en productos muy  
10 interesantes tales como aminas por nitración e hidrogenación,  
oximas por fotonitrosación o alcoholes secundarios por oxida-  
ción. En los procedimientos ilustrativos descritos, alrededor  
del 5 al 50 % en peso de la parafina normal experimenta una  
conversión que da lugar a la formación de una mezcla cruda de  
15 productos que contiene no solamente el material deseado y la  
parafina sin convertir sino también cantidades importantes de  
subproductos parafínicos oxigenados que, en algunos casos,  
pueden ser producidos en cantidades iguales a las del produc-  
to buscado. El producto deseado, por ejemplo, la amina, la  
20 oxima o el alcohol secundario, se separa y recupera del pro-  
ducto de reacción crudo dejando un refinado constituido por  
una mezcla de n-parafinas y n-parafinas oxigenadas. Aunque el  
refinado puede ser reciclado para ser convertido en el pro-  
ducto preseleccionado, la presencia de los compuestos oxigena-  
25 dos plantea innumerables problemas tales como la acumulación  
importante de subproductos indeseados y la conversión de los  
hidrocarburos oxigenados en sustancias multifuncionales. La  
formación y acumulación de cantidades importantes de subpro-  
ductos, a su vez, reduce gravemente el atractivo y la selecti-  
30 vidad del procedimiento que finalmente conduce a una operación

1 altamente insatisfactoria y de coste prohibitivo.

5 Hasta ahora, las n-parafinas contenidas en la mezcla han sido purificadas empleando diversos procedimientos entre los que se encuentran el uso de tamices moleculares adsorbentes selectivos para formar corrientes adecuadas para reciclar, esencialmente exentas de contaminantes. Sin embargo, este procedimiento presenta el inconveniente de que separa cantidades sustanciales de subproductos parafínicos, subproductos que finalmente deben ser tirados. Esta operación es especialmente costosa cuando la formación de subproductos se aproxima a la cantidad de producto deseado originalmente formada. Otras técnicas implican el enriquecimiento de la mezcla por hidrogenación de mezclas de parafinas normales crudas que contienen parafinas oxigenadas a temperaturas de unos 450 a 10 600°F (232 a 316°C), en presencia de los catalizadores de hidrogenación anteriormente descritos. Sin embargo, incluso a esta temperatura se produce cierto hidrocraqueo de parafinas ligeras e hidrogenólisis a metano, que conducen a pérdidas de material de reciclado recuperable. Además, hay que evitar 15 las temperaturas superiores a 600°F (316°C) ya que estas producen isomerización, hidrocraqueo, hidrogenólisis y coquificación excesivos e indeseables de los hidrocarburos a, por ejemplo, isoparafinas y metano. Mientras que la hidrogenación de la mezcla cruda a 450-600°F (232-316°C) no es especialmente eficaz ya que se produce cierto hidrocraqueo e isomerización que reduce la cantidad de material de alimentación valioso que puede ser reciclada, los subproductos oxigenados solo son parcialmente hidrogenados de manera que se 20 recicla una cantidad considerable de subproductos incompletamente convertidos.

25 30 En términos amplios, esta invención considera un pro-

1 cedimiento para convertir una mezcla de n-parafinas y sub-  
productos n-parafínicos, es decir, parafinas oxigenadas, en  
n-parafinas prácticamente puras, procedimiento que consis-  
5 te en hidrogenar catalíticamente la mezcla a una temperatura  
de unos 600 a 750°F (316 a 399°C), preferiblemente de 610 a  
700°F (321 a 371°C), en presencia de un catalizador consti-  
tuido por alúmina y un metal del Grupo VIII, y alrededor de  
10 a 5000, preferiblemente de 100 a 3000 partes por millón  
de nitrógeno presente como amoníaco o como un compuesto ni-  
trogenado orgánico, calculado sobre la mezcla de parafinas.  
El catalizador también puede contener como un componente del  
mismo un óxido de un miembro del Grupo VIb o un miembro del  
Grupo VIIb.

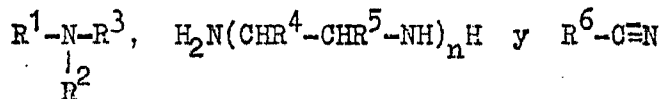
15 El catalizador empleado en nuestro procedimiento con-  
tiene un miembro del Grupo VIII del Sistema Periódico y alú-  
mina. Son ilustrativos de los metales del Grupo VIII el pla-  
tino, paladio, rodio y rutenio. También se consideran el ní-  
quel y el cobalto, preferiblemente en combinación con un óxi-  
do de un metal del Grupo VIb tal como óxido de molibdeno u  
20 óxido de wolframio. También puede utilizarse un miembro del  
Grupo VIIb tal como renio, que está presente en forma metá-  
lica, en combinación con el metal del Grupo VIII. Pueden  
utilizarse alúminas en diversas formas como componente del  
catalizador y especialmente las alúminas que contienen gru-  
25 pos hidroxilo superficiales sustituíbles y presentan unas su-  
perficiees específicas de 50 a 400 m<sup>2</sup>/g empleando el método  
BET. Dentro de nuestra definición de alúmina podemos mencio-  
nar, por ejemplo, la eta-alúmina, gamma-alúmina, alúminas  
estabilizadas con sílice, es decir, alúminas que contienen  
30 hasta aproximadamente 5 % en peso de SiO<sub>2</sub>, toria-alúmina,

1 zirconia-alúmina, titania-alúmina y cromia-alúmina. El metal  
del Grupo VIII está presente en proporciones que oscilan  
aproximadamente entre 0,1 y 5,0 % en peso, preferiblemente en-  
tre 0,1 y 2,0 % en peso, para los metales nobles y entre 1 y  
5 5 % para el níquel y/o el cobalto, calculado sobre el cata-  
lizador combinado. El componente óxido de un metal del Gru-  
po VIb, cuando está presente, representa una proporción de  
aproximadamente 5 a 20 % del catalizador combinado. El metal  
del Grupo VIIb puede estar presente en una proporción de 0,1  
10 a 2,0 % en peso aproximadamente.

El catalizador antes descrito se hace selectivo para  
convertir la mezcla de n-parafinas y parafinas oxigenadas en  
n-parafinas prácticamente puras a una temperatura de unos  
600 a 750°F (316 a 399°C), por la presencia de 10 a 5000,  
15 preferiblemente 100 a 3000, partes por millón de nitrógeno  
en forma de amoníaco o de un compuesto nitrogenado orgánico,  
calculado sobre la mezcla de parafinas.

Como se ha dicho, el catalizador empleado en este pro-  
cedimiento se hace selectivo gracias a la presencia de la can-  
20 tidad citada de amoníaco o de un compuesto nitrogenado orgá-  
nico. Los compuestos nitrogenados orgánicos adecuados son las  
monoalquilaminas, como metilamina, etilamina, propilamina,  
butilamina, isobutilamina y pentilamina; las dialquilaminas,  
como dimetilamina, dietilamina, metiletilamina, dipropil-  
25 amina, dibutilamina, dipentilamina; las trialquilaminas, co-  
mo trimetilamina, trietilamina, metildietilamina, tripropil-  
amina, tributilamina, tripentilamina; los nitrilos como ace-  
tonitrilo, acrilonitrilo y metacrilonitrilo; y las alquenil-  
poliaminas como etilendiamina, propilendiamina, dietilen-  
30 triamina, dipropilentriamina, trietilentetramina y tripro-

1 pilentetramina. Los compuestos empleados para moderar el catalizador son los seleccionados entre el grupo formado por:



5 donde  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son hidrógeno o alquilo de 1 a 5 átomos de carbono;  $R^4$  y  $R^5$  son respectivamente hidrógeno o hidrógeno y metilo y donde  $n$  es de 1 a 3; y donde  $R^6$  es hidrógeno, alquilo de 1 a 5 átomos de carbono o alqueno de 2 a 5 átomos de carbono.

10 La presencia del compuesto nitrogenado modera la actividad del catalizador de metal del Grupo VIII sobre alúmina que, en ausencia del mismo y a temperaturas de hidrogenación de unos 600 a 750°F (316 a 399°C) causaría una isomerización e hidrocraqueo sustanciales de la mezcla a isoparafinas y parafinas ligeras. La presencia del amoniaco o del compuesto nitrogenado evita la isomerización y el hidrocraqueo de la mezcla que contiene las n-parafinas y los subproductos y con ello convierte selectivamente los subproductos en un material de alimentación reciclado n-parafínico valioso.

15 El catalizador antes descrito puede prepararse introduciendo el metal del Grupo VIII y, cuando se desea el miembro del Grupo VIb o VIIb, en la alúmina, por impregnación con una solución acuosa de una sal soluble del metal seguido de secado y calcinación a una temperatura de 600 a 1200°F (316 a 649°C), durante varias horas.

20 El componente alúmina del catalizador complementa la actividad hidrogenante del metal del Grupo VIII provocando la deshidratación de los alcoholes o glicoles presentes para formar las olefinas correspondientes que, a su vez, son hidrogenadas a n-parafinas. Esta propiedad del catalizador es

25

30

1 especialmente beneficiosa no solo a las temperaturas de hi-  
drogenación operativas de 600 a 750°F (316 a 399°C) sino que  
el aspecto funcional doble del catalizador es especialmente  
5 ventajoso para que cualquier material olefinico, formado a  
las elevadas temperaturas y parcialmente convertido en n-pa-  
rafinas, sea esencialmente convertido en n-parafinas por una  
hidrogenación adicional y subsiguiente realizada a unos 450-  
650°F (232-343°C).

10 En algunos casos, puede ser conveniente pasar la mez-  
cla reciclada a través de un lecho de alúmina, gel de sílice  
o carbón activo que actúa como caja de protección para el ca-  
talizador de hidrogenación. Ilustrativamente, una mezcla re-  
ciclada derivada de la conversión de parafinas en alcoholes  
15 secundarios contendrá pequeñas cantidades de ácido bórico  
y ésteres bóricos que afectan adversamente a los catalizado-  
res de hidrogenación. Estos materiales pueden ser eficazmente  
separados de la mezcla antes de la hidrogenación, por ejemplo  
haciendo pasar la mezcla a 400-500°F (204-260°C) a través de  
un lecho de alúmina activada.

20 Como ya se ha dicho, también puede ser interesante  
una hidrogenación adicional y subsiguiente cuando, por ejem-  
plo, se encuentra que el producto líquido hidrogenado a 600-  
750°F (316-399°C) contiene pequeñas cantidades de olefinas  
C<sub>6</sub> a C<sub>30</sub>. Este tratamiento de hidrogenación adicional puede  
25 ser efectuado a una temperatura comprendida entre 450 y 650°F  
(232 y 343°C) aproximadamente, con lo que la olefina se con-  
vierte en n-parafina empleando catalizadores del tipo descri-  
to en relación con la hidrogenación a 600-750°F (316-399°C).

30 En general, la hidrogenación se efectúa en presencia  
de hidrógeno a presiones que oscilan aproximadamente entre

1 100 y 1500 psig (7 y 105 kg/cm<sup>2</sup> manométricos), durante pe-  
riodos de 0,2 a 5 horas. En la transformación continua, la  
mezcla puede ser introducida a velocidades espaciales de  
0,2 a 10,0 volúmenes de alimentación de líquido por volu-  
5 men de catalizador y por hora (v/v/h).

Las mezclas hidrogenadas de acuerdo con esta inven-  
ción y constituidas por n-parafinas de 6 a 30 átomos de car-  
bono y subproductos n-parafínicos, es decir, parafinas oxi-  
genadas de 6 a 30 átomos de carbono, pueden proceder de múl-  
tiples fuentes. Típicamente, la mezcla considerada para la  
10 hidrogenación de acuerdo con este invento es predominantemen-  
te una n-parafina C<sub>6</sub> a C<sub>30</sub> que contiene de 0,5 a 30 % en  
peso de parafinas oxigenadas. Son representativos de las pa-  
rafinas oxigenadas C<sub>6</sub> a C<sub>30</sub> los alcoholes, las cetonas y las  
15 sustancias polioxigenadas como ácidos, ésteres, glicoles,  
lactamas, cetoácidos y cetoalcoholes. Según su origen, la  
mezcla también puede contener materiales adicionales suscep-  
tibles de ser convertidos en parafinas normales en presencia  
del catalizador antes descrito y bajo las condiciones de hi-  
drogenación citadas. Entre estos materiales se encuentran  
20 los cloruros de alquilo C<sub>6</sub> a C<sub>30</sub> y las olefinas.

Como ilustrativas de las fuentes de las mezclas aquí  
hidrogenadas podemos mencionar las siguientes. En la produc-  
ción de alquil(secundario)aminas(primarias) a partir de  
25 n-parafinas de 6 a 30 átomos de carbono, las aminas se prepa-  
ran por nitración de alrededor del 5 al 50% del peso de la  
parafina a nitroparafina, empleando como agente nitrante,  
por ejemplo, ácido nítrico, dióxido de nitrógeno o tetróxi-  
do de dinitrógeno, a una temperatura de unos 250 a 500°F  
30 (121 a 260°C), para formar un producto nitrado crudo que con-

1 tiene, además de las n-parafinas sin convertir y de las nitro-  
parafinas, cantidades sustanciales de subproductos oxigenados  
5 como cetonas, alcoholes, ácidos carboxílicos, nitritos, ni-  
tratos y materiales multifuncionales como dinitroparafinas,  
nitroalcoholes, nitrocetonas y cetoalcoholes, C<sub>6</sub> a C<sub>30</sub>. Des-  
pués, el producto líquido nitrado crudo, que comprende típi-  
camente de 50 a 94,5 % en peso de n-parafinas que no han  
reaccionado, 5 a 35 % en peso de nitroparafinas y 0,5 a 15 %  
10 en peso de subproductos oxigenados, se introduce en una zona  
de hidrogenación donde la nitroparafina es hidrogenada prác-  
ticamente por completo a la amina, a temperaturas de conver-  
sión que oscilan entre más de 350° y 500° F (177 y 260°C), en  
presencia de catalizadores de hidrogenación convencionales  
y muy conocidos. Un catalizador preferido, es el paladio so-  
15 bre carbón. El producto hidrogenado líquido crudo contiene  
n-parafinas C<sub>6</sub> a C<sub>30</sub>, alquil(secundario)aminas(primarias) y  
subproductos oxigenados como ácidos, alcoholes, cetonas,  
cetoalcoholes, aminoalcoholes y aminocetonas. También puede  
haber presentes otros subproductos como aminas secundarias  
20 y diaminas. Las aminas se separan del producto hidrogenado  
líquido convirtiendo la amina en su sal por reacción del pro-  
ducto líquido crudo con un ácido inorgánico, seguido de otro  
tratamiento de la sal amínica con un álcali y después recu-  
peración de la amina primaria por destilación. Los subpro-  
25 ductos oxigenados de las reacciones de nitración e hidroge-  
nación, en mezcla con las parafinas que no han reaccionado  
separadas de las aminas representan una mezcla típica consi-  
derada en esta invención que es hidrogenada a n-parafinas  
prácticamente puras.

30

La producción de alcoholes secundarios a partir de

1 n-parafinas  $C_6$  a  $C_{30}$  también proporciona corrientes de subpro-  
ductos constituidas por mezclas de n-parafinas y parafinas  
oxigenadas que, de acuerdo con esta invención, son converti-  
das en n-parafinas prácticamente puras. La producción de  
5 alcoholes secundarios a partir de parafinas  $C_6$  a  $C_{30}$  se rea-  
liza poniendo en contacto las parafinas en fase líquida con  
un gas que contenga oxígeno, en presencia de ácido bórico,  
a una temperatura de unos 300 a 450°F (149 a 232°C), para  
convertir del 5 al 50 % del peso de la parafina en una mez-  
10 cla de ésteres borato de alquilo, parafinas sin reaccionar y  
productos de degradación que comprenden olefinas y productos  
oxigenados distintos de los ésteres bóricos. Primero la mez-  
cla se fracciona para separar una fracción de cabezas que  
comprende las n-parafinas que no han reaccionado, una parte  
15 de los subproductos que incluye materiales tales como olefi-  
nas, cetonas, algunos alcoholes y trazas del éster bórico y  
una fracción de colas que contiene el éster bórico y los sub-  
productos polioxigenados como cetoalcoholes, ácidos, cetoáci-  
dos y glicoles. Las colas se ponen en contacto con agua entre  
20 100 y 212°F (38 y 100°C) para hidrolizar los ésteres bóricos  
a alcoholes secundarios con lo que las colas se separan en  
dos fases constituidas por una capa orgánica superior que  
contiene los alcoholes secundarios y prácticamente la totali-  
dad de los productos polioxigenados y una capa inferior cons-  
25 tituida por ácido bórico acuoso, capas que se separan. La ca-  
pa orgánica se fracciona para separar los alcoholes secunda-  
rios deseados como cabezas y unas colas que comprenden los  
materiales polioxigenados. Las cabezas recuperadas en el  
30 primer fraccionamiento, que están constituidas por las n-parafinas  
que no han reaccionado, olefinas y productos oxigenados, co-

1 mo alcoholes y cetonas, representan una mezcla típica consi-  
derada para la hidrogenación de acuerdo con este invento. La  
totalidad o una parte de las colas orgánicas finales conte-  
niendo los subproductos polioxigenados también puede ser  
5 incluída en la mezcla considerada para hidrogenación aquí.

Otro procedimiento que proporciona mezclas de n-para-  
finas y parafinas oxigenadas que, de acuerdo con esta inven-  
ción, pueden ser prácticamente convertidas en n-parafinas  
puras, es la producción de oximas de parafinas normales de  
10 6 a 30 átomos de carbono a partir de parafinas normales.  
Las oximas se preparan haciendo reaccionar fotoquímicamente  
y convirtiendo del 5 al 50 % del peso de una parafina normal  
C<sub>6</sub> a C<sub>30</sub> con un agente nitrosante gaseoso, como haluros de  
nitrosilo, ácido nitrosilsulfúrico, óxido de nitrógeno y  
15 cloro o peróxido de nitrógeno y cloro, a una temperatura de  
unos 30 a 140°F (-1 a 60°C), bajo la influencia de la luz,  
en oximas de parafinas normales y hasta alrededor del 5 % en  
peso de subproductos oxigenados constituidos fundamentalmen-  
te por cetonas. También se forman algunos cloruros de alqui-  
20 lo. Después la oxima se convierte en el sulfato y las para-  
finas C<sub>6</sub> a C<sub>30</sub> que no se han convertido, las cetonas y los  
cloruros de alquilo, son extraídos empleando un hidrocarburo  
de bajo punto de ebullición como ciclohexano, n-pentano,  
isoheptano o éter de petróleo. Después el hidrocarburo de  
25 bajo punto de ebullición se separa por destilación y la mez-  
cla de n-parafinas, parafinas oxigenadas, en este caso ceto-  
nas, junto con los cloruros de alquilo, puede ser converti-  
da en n-parafinas prácticamente puras por el procedimiento  
de esta invención.

30 De acuerdo con una realización de este invento, las

1 alquil(secundario)aminas(primarias) pueden ser preparadas a  
partir de n-parafinas, nitrando una parte de las n-parafinas  
para formar una nitroparafina junto con subproductos nitra-  
dos y oxigenados, después hidrogenando prácticamente por com-  
5 pleto las nitroparafinas para formar aminas y separando las  
aminas de la mezcla de parafinas que no han reaccionado y  
subproductos, siendo hidrogenada catalíticamente la mezcla  
bajo las condiciones y en presencia del catalizador antes des-  
critos y siendo reciclado el producto hidrogenado para nitra-  
10 ción con las n-parafinas. En esta realización, no se agrega  
ningún compuesto nitrogenado ya que el contenido en nitróge-  
no de la mezcla de n-parafinas y sus productos proporciona  
la cantidad apropiada de nitrógeno.

15 El catalizador que, según se ha descrito antes, es  
selectivo para convertir la mezcla de n-parafinas y subpro-  
ductos en n-parafinas prácticamente puras, a una temperatura  
de unos 600 a 700°F (316 a 399°C) requiere la presencia de  
por lo menos una parte de los subproductos nitrogenados de  
la nitración e hidrogenación anteriores, algunos de los cua-  
20 les pueden haber sido separados junto con las aminas y pue-  
den haber sido introducidos de nuevo en la mezcla y estar  
presentes durante la hidrogenación del material destinado a  
reciclo. La presencia de los subproductos nitrogenados mo-  
dera la actividad de los catalizadores de metal del Grupo  
25 VIII sobre alúmina que, en ausencia de los mismos y a unas  
temperaturas de hidrogenación de unos 600 a 750°F (316 a  
399°C), producirían una isomerización y un hidrocrqueo sus-  
tanciales de la mezcla a isoparafinas y parafinas ligeras.  
La presencia de los subproductos nitrogenados, en una pro-  
30 porción de aproximadamente 10 a 5000 partes por millón, pre-

1 feriblemente 100 a 3000, calculado sobre la mezcla de parafinas, evita la isomerización e hidrocrqueo de la mezcla que  
5 contiene las n-parafinas y los subproductos y, con ello, convierte selectivamente los subproductos, incluidos los agentes moderadores nitrogenados, en valioso material de alimentación de reciclo n-parafínico.

La nitración de los hidrocarburos parafínicos a mononitroparafinas secundarias se realiza mediante un proceso de líquido-vapor. El hidrocarburo parafínico, junto con la corriente hidrogenada reciclada enriquecida aquí proporcionada, se pone en contacto con un agente nitrante, como dióxido de nitrógeno, tetróxido de dinitrógeno o ácido nítrico, a una temperatura de unos 250 a 500°F (121 a 260°C), a presiones que oscilan entre la atmosférica y 20 atmósferas, convirtiendo así alrededor del 5 al 50 % del hidrocarburo parafínico principalmente en las correspondientes mononitroparafinas secundarias. Por mononitroparafinas secundarias entendemos que el grupo nitro está predominantemente situado sobre un átomo de carbono distinto del átomo de carbono terminal de la parafina.

20 Las mononitroparafinas ilustrativas son el 2- ó 3-nitrohexano, 2-, 3- ó 4-nitroheptano, 2-, 3- ó 4-nitrooctano, 2-, 3-, 4- ó 5-nitrodecano, 2-, 3-, 4-, 5- ó 6-nitroundecano, 2-, 3-, 4-, 5- ó 6-nitrododecano, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- ó 7-nitrotridecano, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- ó 7-nitrotetradecano, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- ó 9-nitrooctadecano y mezclas de los mismos. La cantidad de agente nitrante empleada puede variar dentro de amplios límites, como, por ejemplo, alrededor de 0,05 a 0,55, preferiblemente 0,1 a 0,3 moles de agente nitrante por mol de parafina. Cualquier exceso de agente

1     nitrante puede ser recuperado junto con, por ejemplo, óxido  
nitrato, un subproducto gaseoso de reacción, este último en  
operaciones continuas, posteriormente oxidado a dióxido de  
nitrógeno y la corriente de agente de nitración puede ser re-  
5     ciclada para su reintroducción en la zona de reacción de ni-  
tración.

En el curso de la nitración, se forman subproductos  
de la reacción que comprenden cetonas, alcoholes, ácidos  
carboxílicos, nitritos, nitratos y subproductos multifuncio-  
10    nales, como dinitroparafinas, nitroalcoholes, nitrocetonas,  
nitroolefinas, nitroácidos y trinitroparafinas, C<sub>6</sub> a C<sub>30</sub>.  
Estos subproductos son arrastrados en el producto de nitra-  
ción líquido crudo después de la separación de gases secun-  
15    darios como nitrógeno, óxido nitroso, dióxido de carbono,  
monóxido de carbono, óxido nítrico, agua y agente nitrante  
que no ha reaccionado. El producto líquido nitrado crudo con-  
tiene típicamente de 5 a 35 % en peso de nitroparafina y de  
0,5 a 15 % en peso de subproductos.

20    Las mono-nitroparafinas secundarias antes descritas,  
contenidas en el producto nitrado líquido crudo, son hidro-  
genadas prácticamente por completo a alquil(secundario)ami-  
nas(primarias) y algunas alquil(secundario)aminas(secunda-  
rias) a unas temperaturas de conversión que oscilan entre  
25    más de 350° y 500°F (177° y 260°C), en presencia de catali-  
zadores de hidrogenación convencionales y muy conocidos. Un  
catalizador preferido es el paladio en carbón. Preferible-  
mente, el producto líquido crudo es lavado con cáustica en  
un medio acuoso antes de la hidrogenación, con lo que se  
30    separan algunos de los subproductos perjudiciales para la  
duración del catalizador de hidrogenación.

1 El producto hidrogenado líquido crudo comprende  
n-parafinas  $C_6$  a  $C_{30}$ , alquil(secundario)aminas(primarias)  
y cantidades menores de alquil(secundario)aminas(secundarias)  
alcoholes, cetonas, agua y sustancias polifuncionales como  
5 aminocetonas, aminoalcoholes, diaminas y triaminas. Pueden  
emplearse procedimientos de recuperación convencional para  
recuperar la amina primaria deseada, por ejemplo por desti-  
lación del producto hidrogenado y fraccionamiento paso a  
paso. Alternativamente, las aminas pueden ser convertidas y  
10 recuperadas como sales amínicas por reacción del producto lí-  
quido crudo con un ácido inorgánico, seguido de un nuevo tra-  
tamiento de la sal amínica con álcali y después recuperación  
de la amina primaria por destilación. En un procedimiento  
preferido, el producto de hidrogenación líquido que contiene  
15 las aminas se trata con dióxido de carbono a unos 15-100°C,  
bajo presiones que oscilan entre 100 y 500 psig (7 y 35  
 $kg/cm^2$  manométricos), en el que el producto hidrogenado se  
mezcla con alrededor de 1 a 10 moles de dióxido de carbono  
por mol de amina presente en el producto de hidrogenación  
20 hasta que se forman cantidades sustanciales de un complejo  
de amina-dióxido de carbono en mezcla con parafinas y sub-  
productos. Después esta mezcla se pone en contacto con al-  
rededor de 1 a 5 partes en peso de una mezcla disolvente de  
alcanol-agua, esencialmente saturada de dióxido de carbono.  
25 El contacto de la parafina y el complejo con la mezcla di-  
solvente, por ejemplo metanol-agua, hace que se forme una  
fase disolvente que contiene prácticamente la totalidad de  
los subproductos, incluidas las aminas secundarias. Se obser-  
vará que la técnica de separación que utiliza dióxido de  
30 carbono es selectiva para separar las aminas primarias y

1 rechazar las aminas secundarias. La separación que utiliza  
un ácido inorgánico fuerte extrae las aminas primarias y se-  
cundarias que posteriormente pueden ser separadas entre sí  
por destilación después de neutralizar. A continuación la  
5 fase disolvente se calienta a unos 60-150°C, o alternativa-  
mente se reduce la presión de la fase disolvente, separan-  
do así la amina y evaporando el dióxido de carbono y una par-  
te del disolvente. La amina se recupera del disolvente resi-  
dual por destilación o una combinación de destilación y de-  
cantación y la pureza de la amina recuperada es superior al  
10 98 % en peso.

Los subproductos de las reacciones de nitración e  
hidrogenación, en mezcla con las parafinas antes separadas,  
se enriquecen y se hacen adecuados para ser reciclados e in-  
15 troducidos en la reacción de nitración inicial mediante un  
tratamiento de hidrogenación. Típicamente, la mezcla de reci-  
clo considerada para hidrogenación de acuerdo con este in-  
vento está constituida predominantemente por n-parafinas  
C<sub>6</sub> a C<sub>30</sub> que contienen alrededor de 0,5 a 15 % en peso de  
20 subproductos y están exentas esencialmente por completo de  
nitroparafinas, nitratos, nitritos y compuestos nitrados po-  
lifuncionales. Son representativos de los subproductos los  
materiales oxigenados y aminados C<sub>6</sub> a C<sub>30</sub> ilustrados por  
alcoholes, cetonas, diaminas, triaminas, aminocetonas, amino-  
25 alcoholes, alquil(secundario)aminas(primarias) sin extraer  
y alquil(secundario)aminas(secundarias) C<sub>12</sub> a C<sub>60</sub>.

Los subproductos nitrogenados, es decir, las cetonas,  
alcoholes, diaminas y triaminas C<sub>6</sub> a C<sub>30</sub> aminados, junto  
con las aminas secundarias C<sub>12</sub> a C<sub>60</sub> presentes en una propor-  
30 ción de alrededor de 10 a 5000 partes por millón, calculado

1 sobre la mezcla de parafinas, y la ausencia de compuestos  
nitro y polinitro tales como nitroparafinas, nitroalcoholes,  
nitrocetonas, dinitroparafinas, nitratos y nitritos, actúan  
5 como moderadores en este procedimiento ya que su presencia  
en la mezcla de reciclo destinada a la hidrogenación y en  
presencia de los catalizadores indicados, evita la isomeri-  
zación y el hidrocrqueo de las n-parafinas y subproductos  
a 600-750°F (316-399°C) y contribuye a convertir selectiva-  
mente el reciclo, incluido el moderador, en n-parafinas  
10 C<sub>6</sub> a C<sub>30</sub> esencialmente.

Ahora se ha encontrado que la mezcla anterior de  
n-parafinas y subproductos es esencialmente convertida en una  
corriente de reciclo constituida por las n-parafinas C<sub>6</sub> a  
C<sub>30</sub> originales con una pureza mínima del 98 % y preferible-  
15 mente del 99 % en peso o más mientras que se impide el cra-  
queo o isomerización de las parafinas y la formación de co-  
que y el material adecuado para reciclo a la reacción de  
nitricación inicial está prácticamente exento de olefinas,  
n-parafinas isomerizadas, oxigenados e hidrocarburos ligeros  
20 craqueados. La corriente adecuada para reciclo obtenida en  
lo que antecede es catalíticamente hidrogenada a una tempe-  
ratura de unos 600 a 750°F (316 a 399°C), preferiblemente  
entre unos 650 y 710°F (343 y 377°C), durante un tiempo de  
duración suficiente, con lo que las aminas primarias, aminas  
25 secundarias, alcoholes, cetonas, aminoalcoholes, diaminas  
y triaminas contenidos en la mezcla son sustancialmente con-  
vertidos en n-parafinas. Los componentes aminados de la mez-  
cla, además de ser convertidos en n-parafinas, actúan como  
moderadores de la reacción como se ha descrito aquí.

30 En algunos casos puede ser conveniente un tratamiento

1 de hidrogenación adicional como, por ejemplo, cuando el pro-  
ducto líquido hidrogenado a unos 600-750°F (316-399°C) resul-  
ta contener pequeñas cantidades de olefinas. Este tratamiento  
de hidrogenación adicional puede ser efectuado a unos 450-  
5 650°F (232-343°C) con lo que las olefinas se convierten en  
n-parafinas.

En general, la hidrogenación se lleva a cabo en pre-  
sencia de unas presiones de hidrógeno que oscilan aproximada-  
mente entre 100 y 1500 psig (7 y 105 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) du-  
10 rante periodos de 0,1 a 5 horas. En una transformación con-  
tinua, la mezcla puede ser introducida a velocidades espacia-  
les de 0,2 a 10 v/v/h. Los catalizadores más preferidos em-  
pleados en este procedimiento están constituidos por níquel-  
molibdeno, cobalto-molibdeno o platino sobre un soporte de  
15 alúmina.

Este procedimiento, que contiene las mejoras relati-  
vas al enriquecimiento de la corriente de recicló, constituye  
un proceso altamente selectivo para la producción de alquil-  
(secundario)aminas(primarias). Estas aminas pueden ser emplea-  
20 das como agentes de desmoldeo, estabilizantes de las emulsio-  
nes contra la congelación-descongelación, agentes dispersan-  
tes de pigmentos, catalizadores de poliuretanos y agentes an-  
ti-apelmazantes y contra la formación de polvo. Las aminas tam-  
bién pueden ser utilizadas como inhibidores de la corrosión,  
25 agentes de control de las bacterias perjudiciales, dispersan-  
tes de lodos y como detergentes y descongeladores en las gaso-  
linas.

Se observará que otros procedimientos conocidos que  
dan mezclas de n-parafinas y subproductos parafínicos oxige-  
30 nados pueden ser mejorados mediante la hidrogenación catalí-

1 tica de este invento y que los procedimientos antes menciona-  
dos son simplemente ilustrativos y no pretendemos que limi-  
ten la invención aquí reivindicada.

5 Con objeto de ilustrar con más detalle la naturaleza  
de nuestra invención y la forma de poner en práctica la mis-  
ma, presentamos los siguientes ejemplos. En estos ejemplos,  
se indica el modo considerado por nosotros como el mejor pa-  
ra poner en práctica la invención.

EJEMPLO 1

10 La conversión de n-parafinas en alquil(secundario)-  
aminas(primarias) se inicia proveyendo una composición hi-  
drocarbonada n-parafínica C<sub>10</sub> a C<sub>14</sub> limpia, de color acuoso,  
con la siguiente distribución de longitudes de la cadena car-  
bonada en porcentaje en peso: C<sub>10</sub>, 11,1; C<sub>11</sub>, 28,7; C<sub>12</sub>,  
15 32,2; C<sub>13</sub>, 26,9; C<sub>14</sub>, 1,1. A 10,7 % en peso de parafinas  
normales limpias se mezclan 89,3 % en peso de parafinas de  
reciclo previamente transformadas y enriquecidas, de acuerdo  
con ésta invención. Una carga de hidrocarburos parafínicos  
a un caudal de 940 libras (426 kg) por hora es nitrada con  
20 60 libras (27 kg) por hora de dióxido de nitrógeno, procedien-  
do la nitración a 330°F (165°C) bajo una presión de 4 psig  
(0,28 kg/cm<sup>2</sup>). Se retiran los gases desprendidos que contie-  
nen parafinas, dióxido de nitrógeno, óxido nítrico, óxido  
nitroso, nitrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono  
25 y agua, se condensan parcialmente los gases desprendidos y  
se reciclan las parafinas condensadas. El óxido nítrico con-  
tenido en el gas de cabezas es oxidado a dióxido de nitróge-  
no, el gas oxidado es enfriado para condensar el dióxido de  
nitrógeno y el agente nitrante licuado se recicla. Los gases  
30 no condensables, que contienen nitrógeno, óxido nítrico,

1 óxido nitroso, monóxido de carbono y dióxido de carbono, son  
evacuados.

5 El producto parafínico nitrado crudo, 977 libras  
(443 kg), que comprende 80 % en peso de n-parafinas, 14,7 %  
en peso de nitroparafinas y 4,4 % en peso de subproductos  
que contienen parafinas oxidadas y polifuncionales de los  
que el 0,6 % en peso son cetonas, el 1,2 % en peso son nitri-  
tos y el 0,5 % en peso son nitratos, es lavado continuamente  
10 con sosa cáustica empleando alrededor de 70 libras (32 kg)  
por hora de una solución acuosa de hidróxido sódico al 10 %,  
en un mezclador en línea a 200°F (93°C) y 50 psig (3,5 kg/  
cm<sup>2</sup> manométricos). La capa acuosa resultante se separa en un  
sedimentador y se elimina. La capa orgánica se lava a 180°F  
(82°C) y 50 psig (3,5 kg/cm<sup>2</sup>) con 27 libras (12,2 kg) por  
15 hora de agua, en una torre convencional de extracción en  
contracorriente. El producto nitrado lavado contiene 129 li-  
bras (58,5 kg) de parafinas nitradas y 833 libras (377 kg)  
de n-parafinas y otros materiales que incluyen un 0,43 % en  
peso de cetonas, 0,95 % en peso de nitritos y 0,41 % en pe-  
20 so de nitratos.

25 La composición parafínica nitrada cruda es hidrogena-  
da a una temperatura media de 400°F (204°C) sobre un catali-  
zador de hidrogenación constituido por un 1 % en peso de pa-  
ladio sobre carbón, a una velocidad espacial horaria líquida  
de 1,5 volúmenes de líquido por volumen de catalizador y por  
hora. La hidrogenación se lleva a cabo bajo una presión de  
hidrógeno de 560 psig (391 kg/cm<sup>2</sup>). Después de la hidrogena-  
ción, prácticamente la totalidad de las nitroparafinas se  
han reducido a aminas. Se separan en forma de gases hidróge-  
30 no, amoníaco y algo de agua y el agua y el amoníaco restante

1 se decantan del producto de hidrogenación crudo recuperado a 110°F (43°C).

5 El producto de hidrogenación crudo, a un caudal de 950 libras (431 kg) por hora, conteniendo alrededor de 844 libras (383 kg) de n-parafinas y subproductos diversos que contienen aminas secundarias, alcoholes y cetonas, 90 libras (41 kg) de alquil(secundario)aminas(primarias) y 16 libras (7,2 kg) de agua y amoniaco, se pone en contacto con 76 galones (288 litros) de HCl 1,5 N y la mezcla se agita durante 10 1 hora. Se añaden 100 galones (378 litros) adicionales de agua y se agita la mezcla. Se deja que la mezcla se sedimente dando 789 libras (358 kg) de una fase hidrocarbonada y una fase acuosa que contiene los hidrocloruros de amina junto con 30 libras (13,6 kg) de parafinas. La fase acuosa se 15 carga con pentano, se agita y se deja sedimentar durante 2 horas. La fase acuosa que contiene los hidrocloruros de aminas se neutraliza con hidróxido sódico y se recuperan 115 libras (52 kg) de aminas y alrededor de 100 libras (45 kg) de pentano. La mezcla de aminas-pentano se rectifica a 20 la presión atmosférica a una temperatura de 250°F (121°C). Se recoge un total de 115 libras (52 kg) de producto amínico. se destila a vacío a 300°F (149°C) y 10 mm Hg y se recuperan unas 90 libras (41 kg) de aminas primarias como cabezas y las colas contienen aminas secundarias, diaminas, aminoalcoholes y aminocetonas. 25

30 La fase hidrocarbonada, 789 libras (358 kg), contiene alrededor del 99 % en peso de n-parafinas y alrededor del 1 % en peso de oxigenados. Esta corriente se introduce en una zona de hidrogenación a un caudal de 789 libras (358 kg) por hora y se hidrogena a 670°F (354°C) con 0,3 libras

1 (0,14 kg) por hora de etilendiamina y 16 libras (7,3 kg) por  
hora de hidrógeno a 500 psig (35 kg/cm<sup>2</sup> manométricos), a una  
velocidad espacial horaria del líquido de 1,5, en presencia  
de un catalizador de platino al 0,75 % sobre alúmina. Des-  
5 pués de separar el hidrógeno, el amoniaco y el agua, el pro-  
ducto hidrogenado está esencialmente exento de subproductos  
oxigenados e isoparafinas y es reciclado para su introduc-  
ción en el reactor de nitración.

#### EJEMPLO 2

10 Una corriente de parafinas C<sub>10</sub> a C<sub>14</sub>, agotada en ami-  
nas, conteniendo alrededor del 3 % en peso de subproductos  
entre los que se encuentran cetonas y alcoholes, se introduce  
en un reactor de hidrogenación que contiene un catalizador  
de hidrogenación de níquel sobre kieselguhr, a un caudal de  
15 3,3 libras (1,5 kg) por hora y se hidrogena a 610-615°F  
(321-324°C) con 0,03 libras (0,014 kg) por hora de hidrógeno  
a unas 600 psig (42 kg/cm<sup>2</sup> manométricos). El muestreo de los  
gases desprendidos indica que contienen un 7 % de metano, de-  
mostrando así que se ha producido un hidrocraqueo sustancial.

#### EJEMPLO 3

20 Se pone en práctica un proceso continuo para conver-  
tir n-parafinas en alcoholes secundarios introduciendo una  
carga de n-parafinas C<sub>10</sub> a C<sub>14</sub>, constituida por 12,6 % en  
peso de n-parafinas limpias y 87,4 % en peso de n-parafinas  
de reciclado hidrogenadas de acuerdo con esta invención.

25 Previamente se calientan a 350°F (176°C) 815 libras  
(370 kg) por hora de la carga parafínica y se introduce en  
dos reactores de tanque continuos, agitados, en serie, junto  
con ácido ortobórico, siendo añadido el ácido a cada reactor  
30 en una proporción del 2,1 % en peso sobre la carga parafínica

1 total, con un total del 4,2 % en peso de ácido bórico sobre  
la carga parafínica total. En cada reactor se introduce aire  
a un caudal de 1,3 SCF por hora y por libra de carga parafi-  
nica (80,21 l/kg/h) en el primer reactor y a un caudal de  
5 0,7 SCF/h/libra (43,19 l/kg/h) en el segundo reactor. Los  
reactores operan a 10 psig (0,7 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) y cada  
uno de ellos está equipado con medios para separar por la  
parte superior el agua subproducto. El tiempo de permanencia  
medio de las parafinas en el primer reactor es de 3,1 horas  
10 y en el segundo reactor de 2,6 horas, proporcionando con  
ello una conversión total de parafinas en 17,1 % en peso de  
ésteres bóricos, alrededor de 0,55 % en peso de oxigenados y  
alrededor de 0,1 % en peso de olefinas, estando constituido  
el resto del material orgánico por las parafinas no conver-  
15 tidas. La corriente efluente del reactor se fracciona prime-  
ro por rectificación a vacío a 365°F (185°C) y 5 mm de pre-  
sión, para obtener una corriente de colas de ésteres bóricos  
rectificados y unas cabezas que contienen predominantemente  
n-parafinas C<sub>10</sub> a C<sub>14</sub> que no han reaccionado, 0,2 % en peso  
20 de alcoholes secundarios, 0,1 % en peso de olefinas, 0,12 %  
en peso de ácidos, 0,24 % en peso de cetonas y 0,54 % en pe-  
so de ésteres bóricos. La corriente de colas de ésteres bó-  
ricos rectificados, otros subproductos polioxigenados y tra-  
zas de n-parafinas que no han reaccionado, se ponen en con-  
25 tacto con agua a 180°F (82°C) en un mezclador en línea, a  
una relación ponderal de agua a éster bórico en la corriente  
de 2:1 y se separa una capa orgánica superior de una capa  
inferior constituida por ácido bórico acuoso.

30 La capa orgánica superior, formada por 85 % en peso  
de alcoholes secundarios, 0,6 % en peso de parafinas que no

1 han reaccionado, 1,2 % en peso de ácido bórico y el resto  
de parafinas polioxigenadas, se fracciona a 390°F (199°C) y  
2 mm de presión para separar por la parte superior 101 li-  
5 bras (46. kg) de alcoholes secundarios con una pureza de apro-  
ximadamente el 99 %. Las colas, que contienen las parafinas  
polioxigenadas C<sub>10</sub> a C<sub>14</sub>, son arrastradas a vapor para for-  
mar unas cabezas constituidas por 30 % en peso de ácidos,  
12 % en peso de cetonas, 38 % en peso de glicoles, 17 % en  
peso de ésteres y 3 % en peso de ácido bórico. Estas cabezas  
10 se combinan con las primeras cabezas fraccionadas que con-  
tienen predominantemente parafinas C<sub>10</sub> a C<sub>14</sub> que no han reac-  
cionado, para formar una corriente de recicló constituida  
por 0,1 % en peso de olefinas, 0,5 % en peso de ácidos,  
0,4 % en peso de cetonas, 0,5 % en peso de glicoles, 0,7 %  
15 en peso de ésteres bóricos, 0,4 % en peso de ácido bórico y  
el resto de parafinas que no han reaccionado.

La corriente de recicló se introduce a través de un  
lecho de alúmina a 400°F (204°C) que actúa como una cámara  
de protección y después se introduce en un reactor de hidro-  
20 genación a un caudal de 719 libras (326 kg) por hora y se  
hidrogena a 690°F (365°C) con 0,9 libras (0,41 kg) por hora  
de amoniaco y 25 libras (11,3 kg) por hora de hidrógeno, a  
800 psig (56 kg/cm<sup>2</sup> manométricos), a una velocidad espacial  
horaria del líquido de 2,0, en presencia de un catalizador  
25 de 3 % en peso de óxido de níquel y 12 % en peso de molibde-  
no sobre alúmina. Después de separar el hidrógeno, el amonia-  
co y el agua, el producto hidrogenado está esencialmente  
exento de subproductos oxigenados, el contenido en n-parafi-  
nas es superior al 99 % en peso y el producto es reciclado  
30 para su introducción en los reactores de tanque agitados.

1 Prácticamente no se produce nada de metano, hidrocarburos  
ligeros o isoparafinas durante la hidrogenación. Para 101 li-  
bras (46 kg) de alcoholes secundarios con una pureza del  
5 99 %, se requieren 103 libras (47 kg) de alimentación n-para-  
fínica limpia en el procedimiento continuo.

EJEMPLO 4

Una corriente de recicló similar a la del Ejemplo 3  
se hidrogena a 550°F (288°C) y 800 psig (56 kg/cm<sup>2</sup> manomé-  
10 tricos) con 3,5 libras (1,6 kg) de hidrógeno por cada 100 li-  
bras (45,5 kg) de alimentación de recicló, sobre un cataliza-  
dor de hidrogenación de níquel en kieselguhr, a una veloci-  
dad espacial horaria del líquido de 2,0. Alrededor del 12 %  
en peso de la alimentación se convierte en parafinas más li-  
15 geras que C<sub>6</sub>. Para 101 libras (46 kg) de alcoholes secunda-  
rios del 99 % de pureza, se requieren 115 libras (52 kg) de  
alimentación n-parafínica limpia en el proceso continuo, em-  
pleando la hidrogenación catalítica descrita en este ejemplo.  
Se observará que la invención reivindicada, empleando el ca-  
20 talizador ilustrado en el Ejemplo 3, es más selectiva en la  
conversión de la mezcla en n-parafinas que el catalizador de  
hidrogenación convencional empleado en el Ejemplo 4.

EJEMPLO 5

Después de la nitrogenación y la hidrogenación descri-  
25 tas en el Ejemplo 1, se ponen en contacto y se saturan con  
87 libras (39 kg) por hora de dióxido de carbono a 300 psig  
(21 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) y 110°F (43°C), 950 libras (431 kg)  
por hora de producto de hidrogenación crudo que comprende  
844 libras (383 kg) de n-parafinas y subproductos diversos  
entre los que se encuentran alcoholes y cetonas y 25 libras  
30 (11,3 kg) de alquil(secundario)aminas(secundarias), diaminas

1 aminoalcoholes y aminocetonas, 90 libras (41 kg) de alquil-  
(secundario)aminas(primarias) y 16 libras (7,3 kg) de agua y  
amoniac, formando así un complejo de amina-dióxido de car-  
5 bono. El producto de hidrogenación crudo saturado de dióxi-  
do de carbono se pone en contacto en contracorriente, en una  
torre, con 1500 libras (105 kg) por hora de una mezcla di-  
solvente constituida por 40 % de metanol y 60 % de agua,  
habiendo sido previamente saturada la mezcla disolvente con  
10 50 libras (22,6 kg) por hora de dióxido de carbono a 300  
psig (21 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) y 110°F (43°C). Después de  
poner en contacto el producto de hidrogenación crudo satura-  
do de dióxido de carbono con la mezcla disolvente, el com-  
plejo de amina primaria se transfiere desde la corriente  
predominantemente parafínica a la corriente disolvente.

15 La corriente parafínica agotada en aminas es poste-  
riormente reducida a la presión atmosférica en un tambor  
de evaporación instantánea, donde el dióxido de carbono se  
separa por la parte superior. La corriente disolvente enri-  
quecida en aminas se calienta a una temperatura de 150°F  
20 (66°C) y se introduce en una torre de evaporación instantá-  
nea mantenida a la presión atmosférica, donde el dióxido de  
carbono, junto con algo de metanol y agua, se separa por la  
parte superior. El líquido rico en aminas procedente de la  
torre de evaporación instantánea se pasa por un fracciona-  
25 dor donde se separan como cabezas el metanol, el dióxido de  
carbono residual y algo de agua. La corriente de colas,  
conteniendo agua y aminas crudas, se separa en dos fases,  
a saber: una fase acuosa que contiene algo de metanol y  
aminas y una fase amínica cruda que contiene algo de agua.

30 Se calientan a 248°F (120°C) 100 libras (45 kg) por

1 hora de la fase amínica cruda y se evaporan instantáneamente  
a 160 mm Hg, separando así como cabezas prácticamente la to-  
talidad del metanol y el agua residuales, junto con algunos  
5 materiales orgánicos. Después de la condensación, la materia  
orgánica contenida en las cabezas se separa de la capa acuo-  
sa y se combina con la fase amínica que ha sido sometida a  
evaporación instantánea. La fase amínica cruda sometida a  
evaporación instantánea se destila después a vacío a 20 mm Hg  
y 200°F (93°C) para separar como cabezas el metanol, el agua,  
10 los hidrocarburos parafínicos y las aminas más ligeras que  
C<sub>10</sub>, residuales. Finalmente, la fase amínica se destila a  
vacío a 10 mm Hg y 300°F (149°C) para producir 90 libras  
(41 kg) por hora de aminas terminadas que contienen 98,5 %  
en peso de alquil(secundario)aminas(primarias). Las colas  
15 procedentes de la destilación final están constituidas por  
alrededor de 10 libras (4,5 kg) de una mezcla que contiene  
diaminas, aminoalcoholes y aminocetonas.

Se evaporan instantáneamente 830 libras (376 kg) de  
la corriente parafínica ambarina, agotada en aminas, que con-  
20 tiene alrededor de 15 libras (6,8 kg) de alquil(secundario)-  
aminas(secundarias) y alrededor de 1 libra (0,45 kg) de al-  
quil(secundario)aminas(primarias) sin extraer, para separar  
los posibles metanol y dióxido de carbono residuales y des-  
pués se combinan con las colas procedentes de la destila-  
25 ción final de las aminas que constituyen el producto, para  
formar una corriente de recicló formada por unas 26 libras  
(11,8 kg) de aminas primarias, aminas secundarias y diamini-  
nas, 14 libras (6,3 kg) de oxigenados y alrededor de 800 li-  
bras (363 kg) de n-parafinas. La corriente de recicló mez-  
30 clada se introduce en un reactor de hidrogenación a un cau-

1 dal de 840 libras (381 kg) por hora y se hidrogena a 680°F  
(360°C) con 17 libras (7,7 kg) por hora de hidrógeno a 500  
5 psig (35 kg/cm<sup>2</sup> manométricos), a una velocidad espacial ho-  
raria del líquido de 1,0, en presencia de un catalizador de  
0,75 % de platino sobre gamma-alúmina. Después de separar  
el hidrógeno, el amoniaco y el agua, el producto de color  
acuoso hidrogenado está esencialmente exento de subproductos  
amínicos y oxigenados y de isoparafinas y se recicla para su  
10 introducción en el reactor de nitración. El sistema para pro-  
ducir las aminas continúa funcionando durante largos perio-  
dos de tiempo sin interrupción.

EJEMPLO 6

15 Una corriente parafínica C<sub>10</sub> a C<sub>14</sub>, agotada en aminas  
que contiene alrededor de 5 % en peso de subproductos entre  
los que se encuentran cetonas, alcoholes, aminas primarias,  
aminas secundarias, diaminas, aminoalcoholes y aminocetonas,  
similar a la del Ejemplo 5, se introduce en un reactor de hi-  
drogenación que contiene un catalizador de hidrogenación de  
níquel al 60 % sobre kieselguhr, a un caudal de 3,3 libras  
20 por libra de catalizador y por hora (3,3 kg/kg/h) y se hidro-  
gena a 620°F (327°C) con 0,03 libras (0,014 kg) por hora de  
hidrógeno a unas 600 psig (42 kg/cm<sup>2</sup> manométricos). El gas  
desprendido contiene cantidades importantes de metano, demos-  
trando con ello que se produce hidrocrqueo. La cantidad sus-  
25 tancial de hidrocrqueo que se produce disminuye el rendi-  
miento del producto amina primaria recuperable por unidad de  
alimentación de n-parafinas. La invención reivindicada ilus-  
trada en el Ejemplo 5 presenta una mayor selectividad en la  
conversión de la mezcla en n-parafinas y, con ello, propor-  
30 ciona un procedimiento que da mayores rendimientos de aminas

1 primarias recuperables por unidad de alimentación de n-parafinas.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

5

REIVINDICACIONES

10

1. Un procedimiento para convertir una mezcla de n-parafinas y subproductos n-parafínicos en n-parafinas prácticamente puras, cuyo procedimiento consiste en hidrogenar catalíticamente dicha mezcla, a una temperatura de unos 600 a 750°F (316 a 399°C), en presencia de un catalizador que comprende alúmina y un metal del Grupo VIII, caracterizado porque la hidrogenación se lleva a cabo en presencia de alrededor de 10 a 5000 partes por millón de nitrógeno, presente en forma de amoníaco o de un compuesto nitrogenado orgánico, calculado sobre dicha mezcla parafínica.

15

20

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde una parte de las n-parafinas es nitrada para formar nitroparafinas junto con subproductos nitrados y oxigenados, dichas nitroparafinas son hidrogenadas prácticamente por completo a aminas y estas aminas son separadas de una mezcla de parafinas que no han reaccionado y subproductos, la mezcla es catalíticamente hidrogenada y el producto catalíticamente hidrogenado es reciclado para su nitración con dichas n-parafinas, procedimiento caracterizado porque el contenido en nitrógeno de dicha mezcla proporciona las 10 a 5000 partes por millón de nitrógeno citadas.

25

30

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, caracterizado porque la mezcla catalíticamente hidrogenada es hidrogenada adicionalmente a 450-650°F (232-343°C) antes de ser reciclada a (b).

1 4. Un procedimiento según las Reivindicaciones 2 ó 3,  
caracterizado porque las aminas separadas son después desti-  
ladas a vacío para separar una corriente adicional de subpro-  
5 ductos que comprende diaminas, aminoalcoholes y aminocetonas  
C<sub>6</sub> a C<sub>30</sub> y dicha corriente de subproducto es catalíticamente  
hidrogenada con dicha mezcla de parafinas que no han reaccio-  
nado y subproductos.

10 5. Un procedimiento según cualquiera de las preceden-  
tes reivindicaciones, caracterizado porque el catalizador  
contiene además un óxido de un metal del Grupo VIb.

6. Un procedimiento según cualquiera de las preceden-  
tes reivindicaciones, caracterizado porque el catalizador  
contiene además un metal del Grupo VIIb.

15 7. Un procedimiento según cualquiera de las Reivin-  
dicaciones 1, 5 y 6, caracterizado porque dicho compuesto ni-  
trogenado orgánico es una monoalquilamina, una dialquilamina,  
una trialquilamina, un nitrilo o una alquenilpoliamina.

20 8. Un procedimiento según cualquiera de las prece-  
dentes reivindicaciones, caracterizado porque dicha mezcla  
es hidrogenada adicional y subsiguientemente a una temperatu-  
ra comprendida entre 450 y 650<sup>o</sup>F (232 y 343<sup>o</sup>C) aproximademen-  
te.

25 9. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindi-  
caciones 1 y 5 a 8, caracterizado porque la mezcla de para-  
finas y subproductos se obtiene por nitración de una n-para-  
fina para formar una nitroparafina junto con subproductos ni-  
trados y oxigenados, hidrogenación prácticamente completa de  
dicha nitroparafina a una amina, separación de dicha amina  
de una mezcla de parafina que no ha reaccionado y subproduc-  
30 tos oxigenados, hidrogenación de dicha mezcla y reciclado

1 del producto hidrogenado resultante para su nitración junto  
con dicha n-parafina.

5 10. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindica-  
ciones 1, y 5 a 8, caracterizado porque la mezcla de  
n-parafinas y subproductos se obtiene convirtiendo una  
n-parafina en un éster bórico junto con subproductos oxige-  
nados, separación de dicho éster bórico de una mezcla de pa-  
rafinas que no han reaccionado, olefinas y subproductos oxi-  
genados e hidrólisis de dicho éster bórico al alcohol se-  
cundario correspondiente, siendo deshidrogenada la mezcla y  
siendo reciclado el producto hidrogenado resultante para su  
10 conversión, junto con dicha n-parafina, en el éster bórico  
citado.

15 11. Un procedimiento según cualquiera de las Rei-  
vindicaciones 1 y 5 a 8, caracterizado porque la mezcla de  
parafinas y subproductos se obtiene haciendo reaccionar foto-  
químicamente una n-parafina con un agente nitrosante gaseoso  
para formar una oxima de parafina, cloruros de alquilo y  
subproductos oxigenados, separar dicha oxima de una mezcla  
20 de parafinas que no han reaccionado, cloruros de alquilo y  
subproductos oxigenados, hidrogenar dicha mezcla y reciclar  
el producto hidrogenado resultante para su reacción junto  
con dicha n-parafina para formar dicha oxima.

25 12. Un procedimiento según cualquiera de las prece-  
dentes reivindicaciones, caracterizado porque la mezcla de  
parafinas y subproductos se hace pasar a través de un lecho  
de alúmina, gel de sílice o carbón activo antes de ser hi-  
drogenada.

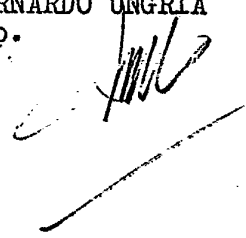
30 13. Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer la patente de invención que se solicita:

1 UN PROCEDIMIENTO PARA CONVERTIR UNA MEZCLA DE N-PARAFINAS  
Y SUBPRODUCTOS N-PARAFINICOS EN N-PARAFINAS PRACTICAMENTE  
PURAS.

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en  
la presente memoria descriptiva que consta de treinta y -  
dos páginas mecanografiadas.

Madrid, 23 de Diciembre de 1.974

BERNARDO UNGRIA  
p.p.



10

15

20

25

30