

Int. C/06 23/00

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

RESIDENCIA: 135 East 42 nd Street, NEW YORK, New
York 10017 Estados Unidos.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA CONVERTIR UNA
MEZCLA DE N-PARAFINAS Y SUBPRODUCTOS
N-PARAFINICOS EN N-PARAFINAS PRACTI-
CAMENTE PURAS.

Prioridad: Patente estadounidense nº 428.638 del 26-12-73
l. a.

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 C₆ a C₃₀
5 y subproductos C₆ a C₃₀ en n-parafinas C₆ a C₃₀ esencial-
mente puras, por hidrogenación catalítica.

Los hidrocarburos parafínicos normales de 6 a 30 áto-
mos de carbono representan valiosos materiales de alimenta-
ción que pueden ser convertidos en productos muy interesantes
10 entre los que se encuentran las aminas, por nitración e hi-
drogenación o las oximas por fotonitrosación o los alcoholes
secundarios por oxidación. En los procedimientos ilustrativos
descritos, alrededor del 5 al 50 % del peso de la parafina
normal experimenta una conversión dando lugar a la formación
15 de un producto crudo que contiene no solamente el material
deseado y la parafina sin convertir sino, además, cantida-
des importantes de subproductos parafínicos oxigenados que,
en algunos casos, pueden ser producidos en cantidades iguales
a las del producto final buscado. El producto deseado, por
20 ejemplo la amina, la oxima o el alcohol secundario, se separa
y recupera del producto de reacción crudo dejando un refinado
constituído por una mezcla de n-parafinas y n-parafinas oxi-
genadas. Aunque el refinado puede ser reciclado para su nue-
va conversión en el producto previamente seleccionado, la
25 presencia de los compuestos oxigenados presenta innumerables
problemas entre los que se encuentran la acumulación sustan-
cial de subproductos indeseables y la conversión posterior
de los hidrocarburos oxigenados en materiales multifunciona-
les. La formación y acumulación de cantidades sustanciales
30 de subproductos, a su vez, reduce gravemente el atractivo y

1 la selectividad del procedimiento que finalmente conduce a
una operación prohibitiva, altamente insatisfactoria y cos-
tosa.

5 Hasta ahora, las n-parafinas contenidas en la mezcla
han sido purificadas empleando diversos procedimientos que
incluyen el uso de adsorbentes selectivos formados por ta-
mices moleculares, para formar corrientes adecuadas para ser
recicladas, esencialmente exentas de contaminantes. Sin em-
bargo, este procedimiento tiene el inconveniente de que eli-
10 mina cantidades sustanciales de subproductos parafínicos,
subproductos que finalmente deben ser tirados. Esta operación
es especialmente costosa cuando la formación de subproduc-
tos se aproxima a la cantidad de producto deseado original-
mente formada. Otras técnicas implican el enriquecimiento de
15 la mezcla por hidrogenación de mezclas crudas de parafinas
normales que contienen parafinas oxigenadas, a temperaturas
de unos 450 a 600°F (232 a 315°C), en presencia de los cata-
lizadores de hidrogenación anteriormente descritos. Sin em-
bargo, incluso dentro de este intervalo de temperatura se pro-
20 duce cierto hidrocrqueo a parafinas ligeras e hidrogenolisis
a metano que conduce a pérdidas en el material reciclado re-
cuperable. Además, hay que evitar las temperaturas superio-
res a 600°F (315°C) ya que estas producen isomerizaciones,
hidrocrqueos, hidrogenolisis y coquificaciones indeseables
25 excesivas de los hidrocarburos a, por ejemplo, isoparafinas
y metano. Mientras que la hidrogenación de la mezcla cruda
a 450-600°F (232-315°C) no es especialmente eficaz ya que se
produce cierto hidrocrqueo e isomerización que reduce la
cantidad de material de alimentación valioso que puede ser
30 reciclada, los subproductos oxigenados sólo son parcialmente

1 hidrogenados de manera que es reciclada una cantidad considerable de subproductos incompletamente convertidos.

5 En general, esta invención considera un procedimiento para convertir una mezcla de n-parafinas y subproductos n-parafínicos, es decir, parafinas oxigenadas, en n-parafinas prácticamente puras, cuyo procedimiento consiste en hidrogenar catalíticamente la mezcla a temperaturas de unos 600 a 750°F (315 a 399°C), preferiblemente de 610 a 700°F (321 a 371°C), en presencia de un catalizador constituido por alúmina, un metal del Grupo VIII y alrededor de 0,05 a 2,0 % en peso de un óxido de metal alcalino, un óxido de metal alcalino-térreo u óxido talioso. El catalizador también puede contener como componente del mismo un óxido de un miembro del Grupo VIB o un miembro del Grupo VIIB.

15 El catalizador empleado en nuestro procedimiento comprende un miembro del Grupo VIII del Sistema Periódico, alúmina y un óxido de metal alcalino, un óxido de metal alcalino-térreo u óxido talioso. Son ilustrativos de los metales del Grupo VIII el platino, paladio, rodio y rutenio. También se consideran el níquel y el cobalto, preferiblemente en combinación con un óxido de un metal del Grupo VIB tal como óxido de molibdeno u óxido de wolframio. También puede utilizarse un miembro del Grupo VIIB, como renio, presente en forma metálica, en combinación con el metal del Grupo VIII. Pueden utilizarse las alúminas en diversas formas como componente del catalizador y especialmente las alúminas con grupos hidroxilo superficiales reemplazables y superficies específicas de 50 a 400 m²/g utilizando el método BET. Dentro de nuestra definición de alúmina podemos mencionar, por ejemplo, la eta-alúmina, gamma-alúmina, alúminas estabilizadas con síli-

20

25

30

1 ce, es decir, alúminas que contienen hasta aproximadamente
el 5 % en peso de SiO_2 , toria-alúmina, zirconia-alúmina,
titania-alúmina y cromia-alúmina. El metal del Grupo VIII
está presente en cantidades que oscilan aproximadamente en-
5 tre 0,1 y 5,0 % en peso, preferiblemente entre 0,1 y 2,0 %
en peso, para los metales nobles y entre 1 y 5 % para el
níquel y/o el cobalto, calculado sobre el catalizador com-
binado. El componente óxido metálico del Grupo VIB, cuando
está presente, se encuentra en una proporción aproximadamen-
10 te de 5 a 20 % del peso del catalizador combinado. El metal
del Grupo VIIB puede estar presente en una proporción del
0,1 al 2,0 % en peso aproximadamente.

Los catalizadores descritos como selectivos para con-
vertir la mezcla de n-parafinas y parafinas oxigenadas en
15 n-parafinas esencialmente puras, a una temperatura de unos
600 a 750°F (315 a 399°C), requiere como componente alrede-
dor de 0,05 a 2,0 % en peso de un óxido metálico alcalino,
un óxido metálico alcalino-térreo u óxido talioso o mezclas
de los mismos. Son ilustrativos de los metales alcalinos con-
siderados el litio, sodio, potasio, rubidio y cesio y de los
20 metales alcalino-térreos el calcio, estroncio y bario. La
presencia del componente adicional modera la actividad del
metal del Grupo VIII sobre el catalizador de alúmina que, en
ausencia del mismo y a temperaturas de hidrogenación del or-
den de 600 a 750°F (315 a 399°C) produce una isomerización
25 y un hidrocraqueo sustanciales de la mezcla a isoparafinas
y parafinas ligeras. La presencia de la pequeña cantidad de
óxido metálico alcalino, óxido metálico alcalino-térreo u
óxido talioso y mezclas o combinaciones de los mismos sobre
30 el catalizador evita la isomerización y el hidrocraqueo de

1 la mezcla, incluidas las n-parafinas y los subproductos y,
con ello, convierte selectivamente los subproductos en valio-
so material de alimentación reciclado n-parafínico.

5 El catalizador antes descrito puede ser preparado in-
troduciendo el metal del Grupo VIII, y cuando se desea el
miembro del Grupo VIB o VIIB, en la alúmina, por impregna-
ción con una solución acuosa de una sal soluble del metal,
seguido de secado y calcinación a una temperatura de 600 a
1200°F (315 a 649°C), durante varias horas. El óxido metáli-
co alcalino, el óxido metálico alcalino-térreo o el óxido
10 talioso también pueden ser introducidos en la alúmina por
impregnación con una sal soluble, como nitrato o acetato,
ya sea simultáneamente con o posterior a la introducción del
metal del Grupo VIII, seguido de secado y calcinación a 600-
15 1200°F (315-649°C).

El componente alúmina del catalizador complementa la
actividad hidrogenante del metal del Grupo VIII y del modera-
dor provocando la deshidratación de los alcoholes o glicoles
presentes a la correspondiente olefina que, a su vez, es hi-
20 drogenada a n-parafina. Esta propiedad del catalizador es
especialmente beneficiosa no solo a la temperatura de hidro-
genación operante de 600 a 750°F (315 a 399°C), sino que el
aspecto funcional doble del catalizador es especialmente ven-
tajoso para que cualquier material olefínico formado a las
25 elevadas temperaturas y parcialmente convertido en n-parafi-
na sea esencialmente convertido en n-parafina mediante una
hidrogenación adicional y subsiguiente emprendida a unos 450-
650°F (232-343°C).

30 En otra realización, la mezcla de n-parafinas C₆ a
C₃₀ y parafinas oxigenadas es inicialmente hidrogenada a una

1 temperatura de unos 350 a 500°F (177 a 260°C), preferible-
mente de unos 400 a 450°F (204 a 232°C) y antes de la hidro-
5 genación a 600-750°F (315-399°C) antes descrita. La hidroge-
nación inicial es especialmente interesante cuando la mezcla
contiene componentes oxigenados como, por ejemplo, nitritos
o nitratos que son térmicamente inestables a temperaturas
de 600°F (315°C) y más altas. Estos materiales térmicamente
10 inestables ilustrativos, cuando se introducen en los preca-
lentadores del reactor, que funcionan para elevar la tempe-
ratura de la mezcla a unos 600-750°F (315-399°C) antes de la
introducción de la misma en la reacción de hidrogenación, se
descomponen térmicamente y forman depósitos resinosos en el
precalentador. Hidrogenando inicialmente la mezcla a 350-
500°F (177-260°C), los materiales térmicamente inestables se
15 convierten en formas más estables que, a continuación, pue-
den ser calentados con éxito a temperaturas de 600°F (315°C)
y más altas en los precalentadores del reactor. La hidrogena-
ción inicial también sirve como cámara de protección para pro-
teger al catalizador empleado en la hidrogenación a 600-750°F
20 (315-399°C) para convertir algunos oxigenados en compuestos
inorgánicos no volátiles como cuando la mezcla contiene és-
teres de borato de alquilo descritos más adelante. En la hi-
drogenación inicial pueden emplearse catalizadores de hidro-
genación convencionales como, por ejemplo, níquel, cobalto,
25 platino, paladio y rodio. Los catalizadores pueden estar so-
portados sobre kieselguhr, sílice, carbono o alúmina, como es
sabido. También puede utilizarse el catalizador antes des-
crito y empleado en las condiciones de hidrogenación de 600-
750°F (315-399°C).

30

En algunos casos, puede ser conveniente pasar la mez-

1 cla reciclada a través de un lecho de alúmina, gel de síli-
ce o carbón activo para actuar como caja de protección para el
catalizador de hidrogenación. Ilustrativamente, una mezcla
5 reciclada procedente de la conversión de parafinas en al-
coholes secundarios contendrá pequeñas cantidades de ácido
bórico y ésteres bóricos que afectan adversamente a los ca-
talizadores de hidrogenación. Estos materiales pueden ser
eficazmente separados de la mezcla antes de la hidrogenación,
por ejemplo pasando la mezcla a 400-500°F (204-260°C) a tra-
10 vés de un lecho de alúmina activada.

 Como ya se ha dicho, también puede ser conveniente
una hidrogenación adicional y subsiguiente, por ejemplo,
cuando se encuentra que el producto líquido hidrogenado a
600-750°F (315-399°C) contiene pequeñas cantidades de ole-
15 finas C₆ a C₃₀. Este tratamiento de hidrogenación adicional
puede ser efectuado a temperaturas comprendidas entre 450 y
650°F (232 y 399°C) aproximadamente, con lo que la olefina
se convierte en n-parafina empleando catalizadores del tipo
descrito en relación con la hidrogenación a 600-750°F (315-
20 399°C).

 En general, la hidrogenación en cada uno de los in-
tervalos de temperatura plurales anteriores se emprende en
presencia de hidrógeno a presiones que oscilan aproximadamen-
te entre 100 y 1500 psig (7 y 105 kg/cm² manométricos), du-
25 rante periodos de 0,2 a 5 horas. En un procesado continuo,
la mezcla puede ser introducida en las zonas de hidrogena-
ción a velocidades espaciales de 0,2 a 10,0 volúmenes de ali-
mentación líquida por volumen de catalizador y por hora
30 (v/v/h).

1 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 nume-
5 rosas fuentes. Típicamente, la mezcla considerada para hidro-
genación de acuerdo con este invento es predominantemente
una n-parafina C_6 a C_{30} que contiene de 0,5 a 30 % en peso
de parafinas oxigenadas. Son representativos de las parafi-
nas oxigenadas C_6 a C_{30} los alcoholes, cetonas y materiales
10 polioxigenados tales como ácidos, ésteres, glicoles, lacta-
mas, cetoácidos y cetoalcoholes. La mezcla, según su origen,
también puede contener materiales adicionales susceptibles
de ser convertidos en parafinas normales en presencia del
catalizador antes descrito y bajo las condiciones de hidro-
15 genación mencionadas. Entre estos materiales se encuentran
las nitroparafinas C_6 a C_{30} , aminas secundarias, diaminas,
nitroalcoholes, aminoalcoholes, aminocetonas, nitrocetonas,
nitratos, nitritos, dinitroparafinas, cloruros de alquilo y
olefinas.

20 Como ilustrativas de las fuentes de las mezclas hidro-
genadas aquí podemos mencionar las siguientes. En la produc-
ción de alquil(secundario)-aminas(primarias) a partir de
n-parafinas de 6 a 30 átomos de carbono, las aminas se pre-
paran por nitración de alrededor del 5 al 50 % en peso de la
25 parafina a nitroparafina, empleando como agente nitrante,
por ejemplo, ácido nítrico, dióxido de nitrógeno o tetróxi-
do de dinitrógeno, a una temperatura comprendida entre unos
250 y 500°F (121 y 260°C), para formar un producto nitrado
30 crudo que contiene, además de la n-parafina sin convertir
y de la nitroparafina, cantidades sustanciales de subproduc-

1 tos oxigenados como cetonas, alcoholes, ácidos carboxílicos,
nitritos, nitratos y materiales multifuncionales como dini-
troparafinas, nitroalcoholes, nitrocetonas y cetoalcoholes,
5 todos ellos C₆ a C₃₀. A continuación, el producto líquido
nitrado crudo, que comprende típicamente de 50 a 94,5 % en
peso de n-parafina que no ha reaccionado, 5 a 35 % en peso
de nitroparafina y 0,5 a 15 % en peso de subproductos oxige-
nados, se introduce en una zona de hidrogenación donde la
10 nitroparafina es hidrogenada a la amina, a unas temperaturas
promedias de conversión que oscilan aproximadamente entre
100 y 450°F (38 y 232°C), en presencia de catalizadores de
hidrogenación convencionales y muy conocidos. Un catalizador
preferido es el paladio sobre carbón. El producto hidrogena-
do líquido crudo contiene n-parafinas C₆ a C₃₀, alquil(se-
15 cundario)-aminas(primarias) y subproductos oxigenados como
ácidos, alcoholes, cetonas, cetoalcoholes, aminoalcoholes,
aminocetonas, nitratos y nitritos. También pueden estar pre-
sentes otros subproductos tales como nitroparafina que no
ha reaccionado, aminas secundarias y diaminas. La amina pri-
20 maria se separa del producto hidrogenado líquido empleando
procesos de recuperación convencionales tales como fraccio-
namiento por etapas o la amina puede ser convertida y recu-
perada como sal amínica por reacción del producto líquido
crudo con un ácido inorgánico, seguido de otro tratamiento
25 de la sal amínica con un álcali y después recuperación de la
amina primaria por destilación. La nitroparafina que no ha
reaccionado y los subproductos oxigenados u otros de las
reacciones de nitración-hidrogenación, en mezcla con la pa-
rafina, aminas secundarias y diaminas separadas de la amina
30 primaria, representa una mezcla típica considerada en esta

1 invención que es hidrogenada a n-parafinas prácticamente pu-
ras.

5 La producción de alcoholes secundarios a partir de
n-parafinas C_6 a C_{30} también proporciona corrientes de sub-
producto constituidas por mezclas de n-parafinas y parafinas
10 oxigenadas que, de acuerdo con esta invención, son converti-
das en n-parafinas prácticamente puras. La producción de
alcoholes secundarios a partir de parafinas C_6 a C_{30} se lle-
va a cabo poniendo en contacto la parafina en fase líquida
15 con un gas que contiene oxígeno, en presencia de ácido bóri-
co, a una temperatura de 300 a 450°F (149 a 232°C) aproxima-
damente, para convertir del 5 al 50 % en peso de la parafina
en una mezcla de ésteres borato de alquilo, parafinas que
no han reaccionado y productos de degradación que comprenden
olefinas y productos oxigenados distintos de los ésteres bó-
ricos. La mezcla se fracciona primero para separar una frac-
ción de cabezas que comprende las n-parafinas que no han
reaccionado, una parte de los subproductos incluidos mate-
20 riales como olefinas, cetonas, algunos alcoholes y trazas
de éster bórico y una fracción de colas que contiene el és-
ter bórico y subproductos polioxigenados que incluyen los
cetoalcoholes, ácidos, cetoácidos y glicoles. Las colas se
ponen en contacto con agua a una temperatura de 100 a 212°F
25 (38 a 100°C) para hidrolizar los ésteres bóricos a alcoholes
secundarios, cuyas colas se separan en dos fases que compren-
den una capa orgánica superior que contiene el alcohol secun-
dario y prácticamente la totalidad de los productos polioxi-
genados y una capa inferior constituida por ácido bórico
acuoso, capas que se separan. La capa orgánica se fracciona
30 para separar los alcoholes secundarios deseados como cabezas

1 y unas colas que contienen los materiales polioxigenados.
Las cabezas recuperadas en el primer fraccionamiento están
constituídas por n-parafinas que no han reaccionado, olefi-
nas y productos oxigenados como alcoholes y cetonas y re-
5 presentan una mezcla típica considerada para la hidrogena-
ción de acuerdo con este invento. La totalidad o parte de
las colas orgánicas finales que contienen los subproductos
polioxigenados también puede ser incluida en la mezcla con-
siderada para la hidrogenación de este invento.

10 Otro procedimiento que proporciona mezclas de n-para-
finas y parafinas oxigenadas, que de acuerdo con este inven-
to pueden ser esencialmente convertidas en n-parafinas pu-
ras, implica la producción de oximas parafínicas normales
de 6 a 30 átomos de carbono a partir de parafinas normales.
15 Las oximas se preparan haciendo reaccionar fotoquímicamente
y convirtiendo del 5 al 50 % en peso de una parafina normal
 C_6 a C_{30} con un agente nitrosante gaseoso, como haluros de
nitrosilo, ácido nitrosilsulfúrico, óxido de nitrógeno y
cloro o peróxido de nitrógeno y cloro, a una temperatura de
20 unos 30 a 140°F (-1 a 60°C), bajo la influencia de la luz,
para producir oximas de parafinas normales y hasta alrededor
del 5 % en peso de subproductos oxigenados fundamentalmente
constituídos por cetonas. También se forman algunos cloruros
de alquilo. Después la oxima se convierte en el sulfato y
25 la parafina, las cetonas y los cloruros de alquilo C_6 a C_{30}
que no se han convertido se extraen utilizando un hidrocarburo
de bajo punto de ebullición, como ciclohexano, n-pentano,
isohexano o éter de petróleo. A continuación, se separa el
hidrocarburo de bajo punto de ebullición por destilación y
30 la mezcla de las n-parafinas, parafinas oxigenadas, en este

1 caso cetonas, junto con los cloruros de alquilo, puede ser
convertida en n-parafinas prácticamente puras de acuerdo con
esta invención.

5 Se observará que otros procedimientos conocidos que
proporcionan mezclas de n-parafinas y subproductos parafíni-
cos oxigenados pueden ser mejorados mediante la hidrogena-
ción catalítica de este invento y que los procedimientos an-
tes mencionados son simplemente ilustrativos y no se preten-
de que limiten la invención aquí reivindicada.

10 Con objeto de ilustrar con más detalle la naturaleza
de este invento y la forma de ponerlo en práctica, se presen-
tan los siguientes ejemplos. En estos ejemplos, se da la me-
jor manera considerada por nosotros para poner en práctica
la invención.

15

EJEMPLO 1

La conversión de n-parafinas en alquil(secundario)-
aminas(primarias) se realiza proporcionando una composición
hidrocarbonada de n-parafinas C₁₀ a C₁₄ limpia, blanca como
el agua, con la siguiente distribución de longitudes de la
20 cadena carbonada, sobre la base de un porcentaje en peso:
C₁₀, 11,1; C₁₁, 28,7; C₁₂, 32,2; C₁₃, 26,9; C₁₄, 1,1. Se mez-
clan 10,7 % en peso de parafinas normales limpias con 89,3 %
en peso de parafinas recicladas previamente procesadas y en-
riquecidas, de acuerdo con esta invención.

25

Una carga hidrocarbonada parafínica a un caudal de
940 libras (426 kg) por hora se nitra con 60 libras (27 kg)
por hora de dióxido de nitrógeno, transcurriendo la nitración
a 330°F (165°C) bajo una presión de 4 psig (0,28 kg/cm² mano-
30 métricos). Los gases desprendidos que comprenden parafina,
dióxido de nitrógeno, óxido nítrico, óxido nitroso, nitró-

1 geno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y agua son ex-
traídos y parcialmente condensados y la parafina condensada
es reciclada. El óxido nítrico en el gas de cabezas es oxida-
do a dióxido de nitrógeno, el gas oxidado se enfría para con-
5 densar el dióxido de nitrógeno y el agente nitrante licuado
se recicla. Los gases no condensables, constituidos por ni-
trógeno, óxido nítrico, óxido nitroso, monóxido de carbono
y dióxido de carbono, son evacuados.

El producto parafínico nitrado crudo, 977 libras
10 (443 kg), que comprende el 80 % en peso de n-parafina, 14,7 %
en peso de nitroparafina y 4,4 % en peso de subproductos como
parafinas oxidadas y polifuncionales, de los que el 0,6 % en
peso son cetonas, el 1,2 % en peso son nitritos y el 0,5 %
en peso son nitratos, es continuamente lavado con cáustica
15 con unas 70 libras (31,7 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/cm² manométricos). La capa acuosa
resultante se separa en un sedimentador y se retira. La capa
orgánica se lava a 180°F (82°C) y 50 psig (3,5 kg/cm² manomé-
20 tricos) con 27 libras (12,2 kg) por hora de agua, en una to-
rre de extracción en contracorriente convencional. El produc-
to nitrato lavado contiene 129 libras (58,5 kg) de parafinas
nitradas y 833 libras (377,8 Kg) de n-parafinas y otros mate-
riales que incluyen un 0,43 % en peso de cetonas, 0,95 % en
25 peso de nitritos y 0,41 % en peso de nitratos.

La composición parafínica nitrada cruda se introduce
a una temperatura de entrada de 200°F (93°C) en un reactor de
hidrogenación que contiene un catalizador de hidrogenación
constituido por 1 % en peso de paladio sobre carbón, a una ve-
30 locidad espacial horaria líquida de 2,0 volúmenes de líquido

1 por volumen de catalizador y por hora. La hidrogenación se
efectúa bajo una presión de hidrógeno de 560 psig (39 kg/cm²
manométricos) y hasta una temperatura de conversión máxima
de 410°F (210°C). Después de la hidrogenación, prácticamente
5 la totalidad de la nitroparafina se ha reducido a amina. El
hidrógeno, el amoníaco y algo de agua se retiran como gases
y el agua y el amoníaco restantes se decantan del producto de
hidrogenación crudo recuperado a 110°F (43°C).

El producto de hidrogenación crudo, a un caudal de
10 950 libras (431 kg) por hora, que comprende 834 libras (378,3
kg) de n-parafinas y subproductos varios entre los que se en-
cuentra un 0,49 % en peso de aminas (secundarias) y 0,52 %
en peso de cetonas, 100 libras (45,4 kg) de alquil(secunda-
rio)-aminas(primarias), alrededor de 1 libra (0,45 kg) de ni-
15 troparafinas sin convertir y 15 libras (6,8 kg) de agua y amo-
niaco, se pone en contacto y se satura con 87 libras (39,5 kg)
por hora de dióxido de carbono a 300 psig (21 kg/cm²) y 110°F
(43°C), formando con ello un complejo de amina-dióxido de car-
bono. El producto de hidrogenación crudo saturado de dióxido
20 de carbono se pone en contacto en contracorriente, en una
torre, con 1500 libras (680 kg) por hora de una mezcla disol-
vente que contiene 40 % de metanol y 60 % de agua, habiendo
sido previamente saturada la mezcla disolvente con 50 libras
25 (22,7 kg) por hora de dióxido de carbono a 300 psig (21 kg/
cm² manométricos) y 110°F (43°C). Al poner en contacto el pro-
ducto de hidrogenación crudo saturado con dióxido de carbono
con la mezcla disolvente, el complejo de amina primaria es
transferido desde la corriente predominantemente parafínica
a la corriente de disolvente.

30 La corriente parafínica agotada en amina es poste-

1 riormente reducida a la presión atmosférica en un tambor de
evaporación instantánea, donde el dióxido de carbono que
contiene se separa por la parte superior. La corriente di-
solvente enriquecida en amina se calienta a una temperatura
5 de 150°F (66°C) y se introduce en una torre de evaporación
instantánea mantenida a la presión atmosférica, donde se se-
paran por la parte superior el dióxido de carbono junto con
algo de metanol y agua. El líquido rico en amina que sale de
la torre de evaporación instantánea pasa por un fraccionador
10 donde se retiran por la parte superior el metanol, el dióxi-
do de carbono residual y algo de agua. La corriente de colas
que contiene agua y aminas crudas se separa en dos fases,
a saber, una fase acuosa que contiene algo de metanol y ami-
nas y una fase amínica cruda que contiene algo de agua.

15 Se calientan a 248°F (120°C) 110 libras (49,9 kg)
por hora de la fase amínica cruda y se evaporan instantánea-
mente a 160 mm Hg, separando así como cabezas prácticamente
la totalidad del metanol y el agua residuales, junto con al-
gunos materiales orgánicos. Después de la condensación, la
20 materia orgánica en las cabezas se separa de la capa acuosa
y se combina con la fase amínica evaporada. La fase amínica
cruda evaporada se destila después a vacío a 20 mm Hg y
200°F (93°C) para separar como cabezas el metanol, el agua,
los hidrocarburos parafínicos y las aminas más ligeras que
25 C₁₀ residuales. Finalmente, la fase amínica se destila a va-
cío a 10 mm Hg y 300°F (149°C) para producir 100 libras
(45,4 kg) por hora de amina acabada que contiene 98,5 % en
peso de alquil(secundario)-amina(primaria).

30 La corriente parafínica agotada en aminas, de color
ámbar, procedente del tambor de evaporación instantáneo del

1 refinado, se combina con las corrientes residuales predomi-
nantemente parafínicas derivadas de la destilación a vacío
de las aminas crudas para formar una corriente de recicló
que comprende alrededor de 98 % en peso de n-parafina,
5 0,15 % en peso de nitroparafinas y alrededor de 1,85 % en
peso de subproductos. La corriente reciclada mezclada se in-
troduce en una zona de hidrogenación inicial a un caudal de
840 libras (381 kg) por hora y se hidrogena a 400°F (204°C),
con 17 libras (7,7 kg) por hora de hidrógeno a 500 psig
10 (35 kg/cm² manométricos), a una velocidad espacial horaria
del líquido de 3,0, en presencia de un catalizador de níquel-
molibdeno sobre alúmina. El producto de la zona de hidrogena-
ción inicial se introduce en una zona de hidrogenación subsi-
guiente, a un caudal de 840 libras (381 kg) por hora y se hi-
15 drogona a 660°F (349°C) con 16 libras (7,3 kg) por hora de
hidrógeno a 500 psig (35 kg/cm² manométricos), a una veloci-
dad espacial horaria del líquido de 1,5, en presencia de un
catalizador constituido por 3 % en peso de óxido de níquel,
12 % en peso de óxido de molibdeno y 0,5 % en peso de catalizador de óxido
20 bórico sobre alúmina. Después de separar el hidrógeno, el
amoniaco y el agua, el producto hidrogenado de color acuoso
está esencialmente exento de subproductos nitrados y oxige-
nados y es reciclado para su introducción en el reactor de
nitración. El sistema para producir las aminas continúa ope-
25 rando durante largos periodos de tiempo sin interrupción.

EJEMPLO 2

30 Una corriente parafínica C₁₀ a C₁₄, empobrecida en
aminas, constituida aproximadamente por 3 % en peso de subpro-
ductos que comprenden nitroparafinas, cetonas, aminas secun-
darias, alcoholes, nitratos, nitritos y derivados polifuncio-

1 tal de la parafina en 17,1 % en peso de ésteres bóricos, al-
rededor de 0,55 % en peso de oxigenados y alrededor de
0,1 % en peso de olefinas, siendo el resto de la materia or-
gánica la parafina no convertida. La corriente efluente del
5 reactor se fracciona primero por destilación a vacío a
365°F (185°C) y 5 mm de presión, para obtener una corriente
de colas de ésteres bóricos rectificadas y unas cabezas que
contienen predominantemente n-parafinas C₁₀ a C₁₄ que no
han reaccionado, 0,2 % en peso de alcoholes secundarios,
10 0,1 % en peso de olefinas, 0,12 % en peso de ácidos, 0,24 %
en peso de cetonas y 0,54 % en peso de ésteres bóricos. La
corriente de colas de los ésteres bóricos rectificadas, otros
subproductos polioxigenados y trazas de n-parafinas sin reac-
cionar se ponen en contacto con agua a 180°F (82°C), en un
15 mezclador en línea, a una relación ponderal de agua a co-
rriente que contiene el éster bórico de 2:1 y se separa una
capa orgánica superior de una capa inferior constituida por
ácido bórico acuoso.

20 La capa orgánica superior, constituida por 85 % en
peso de alcoholes secundarios, 0,6 % en peso de parafinas
que no han reaccionado, 1,2 % en peso de ácido bórico y el
resto de parafinas polioxigenadas, se fraccionan a 390°F
(199°C) y 2 mm de presión para separar por la parte superior
25 101 libras (45,9 kg) de alcoholes secundarios de una pureza
del 99 % aproximadamente. Las colas, constituidas por para-
finas polioxigenadas C₁₀ a C₁₄, son arrastradas con vapor de
agua para formar 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
30 cabezas se combinan con las primeras cabezas fraccionadas,

1 que contienen predominantemente parafinas C₁₀ a C₁₄ sin reac-
cionar, para formar una corriente reciclada constituida por
0,1 % en peso de olefinas, 0,5 % en peso de ácidos, 0,4 % en
5 peso de cetonas, 0,5 % en peso de glicoles, 0,7 % en peso de
ésteres bóricos, 0,4 % en peso de ácido bórico y el resto de
parafinas que no han reaccionado.

La corriente reciclada se introduce en un reactor de
hidrogenación inicial a un caudal de unas 722 libras (327,5
kg) por hora y se hidrogena a 400°F (204°C) con 25 libras
10 (11,3 kg) por hora de hidrógeno a 800 psig (56 kg/cm² manomé-
tricos), a una velocidad espacial horaria del líquido de 2,5,
en presencia de un catalizador de cobalto-molibdeno sobre
alúmina. El producto de la zona de hidrogenación inicial se
introduce en un reactor de hidrogenación subsiguiente a ra-
15 zón de 719 libras (326,1 kg) por hora y se hidrogena a 670°F
(354°C) con 25 libras (11,3 kg) por hora de hidrógeno a
800 psig (56 kg/cm²), a una velocidad espacial horaria del
líquido de 2,0, en presencia de un catalizador formado por
0,75 % en peso de platino y 0,4 % en peso de óxido potásico
20 sobre gamma-alúmina. Después de separar el hidrógeno y el
agua, el producto hidrogenado está esencialmente exento de
subproductos oxigenados, el contenido en n-parafinas es su-
perior al 99 % en peso y el producto es reciclado para intro-
ducirlo en los reactores de tanque agitados. Durante la hidro-
25 genación, prácticamente no se producen metano, hidrocarburos
ligeros ni isoparafinas. Para 101 libras (45,9 kg) de alcohol
secundario al 99 % de pureza, se requieren 103 libras (46,7 kg)
de alimentación n-parafínica limpia en el proceso continuo.

EJEMPLO 4

30 Una corriente reciclada similar a la del Ejemplo 3

1 se hidrogena a 550°F (288°C) y 800 psig (56 kg/cm² manomé-
tricos) con 3,5 libras (1,6 kg) de hidrógeno por cada 100 li-
bras (45,4 kg) de alimentación de reciclo, sobre un cataliza-
dor de hidrogenación de níquel sobre kieselguhr, a una velo-
5 cidad espacial horaria del líquido de 2,0. Alrededor del
12 % de la alimentación se convierte en parafinas más lige-
ras que C₆. Para 101 libras (45,9 kg) de alcohol secundario
de 99 % de pureza, se requieren 115 libras (52,2 kg) de ali-
mentación n-parafínica limpia en el proceso continuo, emplean-
do la hidrogenación catalítica descrita en este ejemplo. Se
10 observará que la invención reivindicada que utiliza el cata-
lizador ilustrado en el Ejemplo 3 es más selectiva en la con-
versión de la mezcla en n-parafinas que el catalizador de hi-
drogenación convencional empleado en el Ejemplo 4.

15

EJEMPLO 5

Se repite el Ejemplo 3 a excepción de que la co-
rriente reciclada se introduce primero a través de un lecho
de alúmina a 400°F (204°C), que actúa como cámara de protección
y después se realiza la hidrogenación catalítica de la co-
20 rriente reciclada a 670°F (354°C), en presencia de un catali-
zador constituido por 3,0 % en peso de óxido de níquel
- 12,0 % en peso de óxido de molibdeno - 0,2 % en peso de
óxido de litio sobre eta-alúmina. Los resultados de la hidro-
genación y la composición del producto hidrogenado son simila-
res a los del Ejemplo 3.

25

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

REIVINDICACIONES

30

1. Un procedimiento para convertir una mezcla de
n-parafinas y subproductos n-parafínicos en n-parafinas prác-

1 ticamente puras, por hidrogenación catalítica de dicha mez-
cla a una temperatura de unos 600 a 750°F (315 a 399°C), ca-
5 racterizado porque el catalizador está constituido por alú-
mina, un metal del Grupo VIII y alrededor de 0,05 a 2,0 %
en peso de un óxido metálico alcalino, un óxido metálico
alcalino-térreo u óxido talioso.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, ca-
racterizado porque dicho metal del Grupo VIII está presente
10 en el catalizador en una proporción comprendida aproxima-
damente entre 0,1 y 5,0 % en peso, calculado sobre el catali-
zador.

3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó
2, caracterizado porque dicho catalizador contiene además
un óxido de un metal del Grupo VIB.

15 4. Un procedimiento según cualquiera de las Reivin-
dicaciones 1 a 3, caracterizado porque dicho catalizador con-
tiene además un metal del Grupo VIIB.

5. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes Reivindicaciones, caracterizado porque la mezcla ci-
20 tada es hidrogenada inicialmente a una temperatura compren-
dida aproximadamente entre 350 y 500°F (177 y 260°C).

6. Un procedimiento según cualquiera de las Rei-
vindicaciones 1 a 4, caracterizado porque dicha mezcla es adi-
cional y subsiguientemente hidrogenada a una temperatura de
25 unos 450 a 650°F (232 a 343°C).

7. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes reivindicaciones, caracterizado porque la mezcla de
parafinas y subproductos se obtiene por nitración de una
n-parafina para formar una nitroparafina junto con subproduc-
30 tos nitrados y oxigenados, hidrogenación sustancial de dicha

1 nitroparafina a amina, separación de la amina de una mezcla de
parafina que no ha reaccionado y subproductos oxigenados, hi-
drogenación de dicha mezcla por el citado procedimiento y reci-
5 clado del producto hidrogenado resultante para nitración junto
con dicha n-parafina.

8. Un procedimiento según cualquiera de las Reiv-
vindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la mezcla de n-pa-
rafinas y subproductos se obtiene convirtiendo una n-parafina
en un éster bórico junto con subproductos oxigenados, sepa-
10 rando dicho éster bórico de una mezcla de parafinas que no
han reaccionado, olefinas y subproductos oxigenados e hidro-
lizando dicho éster bórico al correspondiente alcohol secun-
dario, siendo hidrogenada la mezcla por el citado procedi-
miento y siendo reciclado el producto hidrogenado resultante
15 para su conversión, junto con dichas n-parafinas, en dichos
ésteres bóricos.

9. Un procedimiento según cualquiera de las Reiv-
vindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la mezcla de parafi-
nas y subproductos se obtiene haciendo reaccionar fotoquími-
camente una n-parafina con un agente nitrosante gaseoso para
20 formar una oxima de parafina, cloruros de alquilo y subpro-
ductos oxigenados, separando dicha oxima de una mezcla de
parafinas que no han reaccionado, cloruros de alquilo y sub-
productos oxigenados, hidrogenando dicha mezcla por el citado
procedimiento y reciclando el producto hidrogenado resultan-
25 te para su reacción junto con dichas n-parafinas para formar
la citada oxima.

10. Un procedimiento según cualquiera de las pre-
cedentes reivindicaciones, caracterizado porque la mezcla
30

1 de parafinas y subproductos se hace pasar a través de un
lecho de alúmina, gel de sílice o carbón activo antes de ser
hidrogenada.

5 11. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la patente de invención que se solicita
por: UN PROCEDIMIENTO PARA CONVERTIR UNA MEZCLA DE N-PARAFI
NAS Y SUBPRODUCTOS N-PARAENICOS EN N-PARAFINAS PRACTICAMENTE
PURAS.

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

Madrid, 23 de diciembre de 1.974

BERNARDO UNGRIA

P.P.

15

20

25

30