

5
C07C

MEMORIA DESCRIPTIVA

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

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

RESIDENCIA: 135 East 42nd Street, NEW YORK, N.Y. 10017

ESTADOS UNIDOS.-

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR (SECUNDARIO)

AIQUIL AMINAS PRIMARIAS.-

Prioridad: Patente Estadounidense n. 428.641 del 26-12-73

anr.-

1 Esta invención se refiere a la producción de
aminas y más específicamente a la producción de (secunda-
rio) alquil aminas primarias que tienen de 6 a 30 átomos de
5 carbono a partir de hidrocarburos parafínicos. En particu-
lar esta invención se refiere a un proceso continuo para la
producción de (secundario) alquil aminas primarias a partir
de hidrocarburos parafínicos.

10 Procedimientos para la producción de (secun-
dario) alquil aminas primarias a partir de hidrocarburos
parafínicos se han descrito previamente en, por ejemplo,
la Patente Estadounidense 3.470.252. En general las aminas
se han preparado por nitración de un 5 a 50 por ciento en
15 peso de la parafina a la nitroparafina empleando, por ejem-
plo, ácido nítrico, dióxido de nitrógeno o tetróxido de dini-
trógeno y posterior reducción de la nitroparafina con hidró-
geno en presencia de un catalizador de hidrogenación. El
producto resultante de la reacción de nitración e hidroge-
nación proporciona no sólo la amina deseada, sino que ade-
más contiene parafina sin reaccionar, nitroparafina y sub-
20 productos de cada una de las reacciones previas. Del produc-
to de nitroparafina hidrogenada se recuperan aminas de pu-
reza elevada empleando diversas técnicas de separación, co-
mo por ejemplo, los métodos desarrollados y descritos en la
Patente Estadounidense 3.470.251.

25 La formación y desarrollo de cantidades sus-
tanciales de subproductos reduce considerablemente el atrac-
tivo y selectividad del procedimiento, particularmente en
tratamiento continuo en el que la parafina no transformada
y subproductos se destinan para el reciclado hasta la eta-
30 pa de nitración inicial. El procedimiento podría mejorarse

1 sustancialmente proporcionando un material de alimentación
de reciclado que tuviera un contenido reducido en subproduc-
tos.

5 La principal fuente de subproductos se deriva de
la nitración inicial que comprende la reacción entre el agen-
te de nitración, tal como dióxido de nitrógeno, tetróxido
de dinitrógeno y ácido nítrico, y la parafina. Además del
producto nitroparafínico principal se produce, a través de
10 una serie de mecanismos complejos una pluralidad de otros
materiales que incluyen nitritos, nitratos, olefinas, ceto-
nas, alcoholes, ácidos y sustancias polifuncionales tales
como nitroalcoholes, dinitroparafinas, nitrocetonas y nitro-
olefinas. Mientras que un lavado caústico del producto ni-
trado, como se describe en estas técnicas, elimina parte
15 del subproducto, principalmente los ácidos, una cantidad
sustancial de subproductos pasa a la amina que se forma en
la etapa de hidrogenación. En la hidrogenación siguiente
de la nitroparafina a la amina los subproductos pueden, en
efecto, constituir hasta un 35 por ciento en peso del pro-
20 ducto de hidrogenación líquido excluyendo la parafina que
queda sin reaccionar. Hay que notar que la tendencia de la
reacción a formar subproductos reduce considerablemente la
selectividad del proceso en cuanto a la producción de nitro-
parafina y en último caso, en lo que se refiere a (secunda-
25 rio) alquil aminas primarias. Además, en tratamiento conti-
nuo en el que el reciclado de las corrientes de parafina
sin reaccionar predominantemente que contienen nitroparafi-
na sin transformar y subproductos destinado a la etapa de
nitración inicial, tendrá lugar, en el curso de largos pe-
30 riodos de operación, un desarrollo sustancial de subproduc

1 tos contaminantes que interfieren la transformación metódica con elevada selectividad de la parafina a la amina, conduciendo en último lugar a una operación muy insatisfactoria y de costes prohibitivos.

5 Hasta ahora, se hidrogenaba la mezcla de parafina, nitroparafina y subproductos a temperaturas desde aproximadamente 232,2°C a 315,6°C (450 a 600°F) a presiones manométricas de hidrógeno de 13,6 atm a 272 atm (200 a 4000 p.s.i.g) en presencia de catalizadores de hidrogenación conocidos convencionales. Las temperaturas por debajo de 232,2°C (450°F) se consideran que no dan hidrogenolisis apreciables y las temperaturas superiores a 315,6°C (600°F) deben evitarse ya que dan lugar a isomerización inevitable craqueo y coquización indeseables de los hidrocarburos. Además los
10 subproductos oxigenados tales como alcoholes se deshidrogenan a olefinas no deseadas. Consiguientemente, al hidrogenar la mezcla según el proceso conocido se tiene sólo una hidrogenolisis parcial de la mezcla de manera que se recicla una considerable cantidad de subproductos incompletamente transformados a las reacciones de nitración iniciales.
15 les.

 Esta invención proporciona un procedimiento de transformación selectiva de hidrocarburos parafínicos a (secundario) alquil aminas primarias.

25 Proporciona un procedimiento para la producción de (secundario) alquil aminas primarias a partir de n-parafina donde el contenido en subproducto de la corriente de reciclado se reduce sustancialmente.

 Se preparan (secundario) alquil aminas primarias a partir de n-parafinas por medio de un procedimiento
30

1 continuo donde el contenido de subproducto en la corriente
de reciclado se reduce sustancialmente y donde se recuperan
las aminas con un alto grado de pureza.

5 En sentido amplio esta invención abarca un
procedimiento para producir (secundario) alquil aminas pri
marias a partir de n-parafinas en las que una fracción de
la n-parafina se nitra para formar una nitroparafina junto
con subproductos nitrados y oxigenados, en el que se hidro
10 gena sustancialmente la nitroparafina a la amina y en el
que se separa la amina de una mezcla de parafina sin reac
cionar, nitroparafina sin transformar y subproductos, que
comprende la mejora de:

15 (a) hidrogenación de la mezcla en presencia
de un catalizador de hidrogenación en una pluralidad de zo
nas de reacción en serie donde

la hidrogenación inicial de la mezcla se lle
va a cabo a una temperatura de 121,1°C a 260,0°C (250 a
500°F) preferiblemente de aproximadamente 176,7°C a 245°C
(350 a 475°F) y

20 la subsiguiente hidrogenación de la mezcla
se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 315,6°C
a 398,9°C (600 a 750°F), preferiblemente de aproximadamen
te 343,3°C a 376,7°C (650 a 710°F); y

25 (b) reciclado del producto hidrogenado de (a)
para nitración con la n-parafina.

30 La mezcla de n-parafina que no ha reacciona
do, nitroparafina y subproductos hidrogenados y reciclados
según la presente invención, deriva de un hidrocarburo pa
rafinico o mezclas de hidrocarburos parafinicos que contie
nen de 6 a 30 átomos de carbono, nitrados inicialmente e

1 hidrogenados subsiguientemente a la amina correspondiente.
Entre los hidrocarburos parafínicos típicos se incluyen
n-hexano, n-heptano, n-octano, n-decano, n-dodecano, n-te-
tradecano, n-pentadecano, n-octadecano, n-eicosano, n-penta-
5 cosano, n-triacontano y mezclas de los mismos. Entre las
parafinas representativas y mezclas de parafinas se inclu-
yen los hidrocarburos que contienen de 6 a 30 átomos de car-
bono, que pueden obtenerse, por ejemplo, por absorción en
tamices moleculares o a partir de otros procedimientos como
10 desparafinado con urea o disolvente, con lo que se pueden
recuperar n-parafinas de mezclas de isoparafinas, naftenos,
aromáticos y n-parafinas. Se pueden obtener mezclas de n-pa-
rafinas que tienen de 6 a 10, ó 10 a 14, ó 14 a 17 átomos
de carbono por absorción sobre tamices moleculares. Asímis-
15 mo se pueden obtener mezclas que contienen de 15 a 21 áto-
mos de carbono por medio de desparafinado con urea o disol-
vente y se consideran como materiales de partida.

NITRACION

20 La nitración de los hidrocarburos parafínicos
para dar mono-nitroparafinas secundarias se lleva a cabo en
un proceso líquido-vapor. El hidrocarburo parafínico junto
con la corriente hidrogenada del reciclado purificado pro-
porcionado aquí se pone en contacto con un agente de nitra-
ción tal como dióxido de nitrógeno, tetróxido de dinitró-
25 geno o ácido nítrico a una temperatura de aproximadamente
121,1°C a 260,0°C (250-500°F) a presiones que varían de 1
a 20 atmósferas con lo que se transforma de aproximadamente
5 a 50 por ciento del hidrocarburo parafínico principalmen-
te a la correspondiente mono-nitroparafina secundaria. Por
30 mono-nitroparafina secundaria se entiende que el grupo ni-

1 tro está localizado predominantemente sobre un carbono dis-
tinto al átomo de carbono terminal de la parafina.

5 Mono-nitroparafinas ilustrativas incluyen 2
ó 3-nitrohexano, 2, 3 ó 4-nitroheptano, 2, 3 ó 4-nitroocta-
no, 2, 3, 4 ó 5-nitrodecano, 2, 3, 4, 5 ó 6-nitroundecano,
2, 3, 4, 5 ó 6-nitrodecano, 2, 3, 4, 5, 6 ó 7-nitrotrideca-
no, 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
10 de agente de nitración empleado puede variar dentro de am-
plios límites, como por ejemplo, de aproximadamente 0,05
a 0,55, preferiblemente 0,1 a 0,3 moles de agente de nitra-
ción por mol de parafina. Cualquier exceso de agente de ni-
tración puede recogerse junto con, por ejemplo, óxido ní-
trico, un subproducto de reacción gaseoso, subsiguientemen-
15 te oxidado este último en operaciones continuas a dióxido
de nitrógeno y reciclarse la corriente de agente de nitra-
ción para su introducción en la zona de reacción de nitra-
ción.

20 En el curso de la nitración, se forman sub-
productos de reacción que incluyen cetonas C_6 a C_{30} , alco-
holes, ácidos carboxílicos, nitritos, nitratos y subproduc-
tos multifuncionales tales como dinitroparafinas, nitroalco-
holes, nitrocetonas, nitroolefinas, nitroácidos y trinitro-
parafinas. Estos subproductos se llevan junto con el produc-
25 to de nitración bruto líquido después de la separación de
gases de escape tales como nitrógeno, óxido nitroso, dió-
xido de carbono, monóxido de carbono, óxido nítrico, agua
y agente de nitración sin reaccionar. El producto líquido
nitrado bruto comprende típicamente de 5 a 35 por ciento en
30 peso de nitroparafina y de 0,5 a 15 por ciento en peso de

1 subproductos.

HIDROGENACION A AMINA

5 Las mononitroparafinas secundarias descritas antes contenidas en el producto nitrado líquido bruto se hidrogenan sustancialmente a (secundario) alquil aminas pri-
10 marias a temperaturas medias de transformación que varían de aproximadamente 37,78°C - 232,2°C (100 - 450°F) en presencia de catalizadores de hidrogenación convencionales bien conocidos. Preferiblemente el producto líquido bruto se lava con sosa cáustica en medio acuoso antes de la hi-
15 drogenación donde se elimina parte de los subproductos per-
judiciales a la vida del catalizador de hidrogenación.

El producto hidrogenado líquido bruto com-
15 prende n-parafina de C₆ a C₃₀, (secundario) alquil amina pri-
maria y cantidades menores de (secundario) alquil amina se-
cundaria, alcoholes, cetonas, nitroparafina sin transfor-
mar, agua y productos polifuncionales tales como nitroami-
nas, aminocetonas y aminalcoholes. Para recuperación de
20 las deseadas aminas primarias se pueden emplear procedimien-
tos de recuperación convencionales como por destilación del
producto hidrogenado por fraccionamiento en etapas. Ade-
más, la amina se puede transformar y recuperar como una sal
de amina por reacción del producto líquido bruto con un áci-
do inorgánico seguido de un posterior tratamiento de la sal
de amina con álcali y después recuperación de la amina pri-
25 maria por destilación. En un procedimiento preferido sobre
todo se trata la amina que contiene producto de hidrogena-
ción líquido con dióxido de carbono a aproximadamente 15 a
30 100°C a presiones manométricas que varían de 6,8 a 34 atm
(100 a 500 p.s.i.g) donde el producto hidrogenado se mez-

1 cla con 1 a 10 moles aproximadamente de dióxido de carbono
por mol de amina presente en el producto de hidrogenación
hasta que se forman cantidades sustanciales de un complejo
5 amina-dióxido de carbono en mezcla con parafina y subprod-
tos. Esta mezcla se pone después en contacto con 1 a 5 par-
tes en peso aproximadamente de mezcla disolvente alcanol-
agua saturada sustancialmente con dióxido de carbono. El
contacto de la parafina y el complejo con la mezcla disol-
vente, por ejemplo metanol-agua, dá lugar a una fase disol-
10 vente que contiene sustancialmente todos los subproductos
nitroparafínicos y aminas secundarias. Se podrá apreciar
que la técnica que emplea dióxido de carbono es selectiva
en cuanto a la separación de amina primaria y rechazo de la
amina secundaria. La separación que emplea un ácido inorgá-
15 nico fuerte extrae ambas aminas primaria y secundaria que
pueden ser separadas subsiguientemente por destilación des-
pués de la neutralización. La fase disolvente se calienta
después entre 60 y 150°C, o bien se reduce la presión de la
fase disolvente, con lo que sale la amina y se despiden ra-
20 pidamente del dióxido de carbono y una fracción del disol-
vente. La amina se recupera del disolvente residual por
destilación o por una combinación de destilación y decanta-
ción y la pureza de la amina recuperada es superior a 98
por ciento en peso.

HIDROGENACION DE RECICLADO

25 La nitroparafina sin reaccionar y subproduc-
tos de las reacciones de nitración e hidrogenación en mez-
cla con la parafina separada antes se purifica y hace ade-
cuada para reciclado e introducción a la reacción de nitra-
30 ción inicial por medio de un tratamiento de hidrogenación

1 en pasos múltiples. Típicamente la mezcla de reciclado des-
tinada a la hidrogenólisis de acuerdo con la presente inven-
ción es predominantemente n-parafina de C_6 a C_{30} que contie-
ne de 0 a 5 por ciento en peso de nitroparafina no trans-
5 formada y de 0,5 a 15 por ciento en peso de todos los sub-
productos. Entre los subproductos representativos están los
materiales de C_6 a C_{30} oxigenados, nitrados o nitrooxida-
dos a los que sirven de ejemplo alcoholes, cetonas y produc-
tos polifuncionales que incluyen nitrocetonas, nitroalcoho-
les, nitratos, nitritos y dinitroparafinas. La mezcla pue-
10 de contener también subproductos aminados tales como amins
secundarias, aminocetonas, aminoalcoholes y producto amina
sin extraer. La alimentación para el tratamiento de hidro-
genación en etapas múltiples puede también incluir corrien-
tes de subproductos del proceso tales como, por ejemplo,
15 las colas de la destilación de amins que constan principal-
mente de amins secundarias y productos polifuncionales co-
mo aminoalcoholes o aminocetonas. También el material or-
gánico separado con ácido desde el extracto cáustico, gene-
rado por contacto del producto de nitración bruto, contie-
20 ne sustancias orgánicas que pueden transformarse en para-
finas para reciclado y la corriente de parafinas derivada
de la destilación al vacío inicial de las amins brutas pue-
de añadirse a la mezcla de reciclado destinada a hidrogeno-
25 lisis. Estas corrientes de desecho cuando se purifican se-
gún la presente invención eliminan la necesidad de un tra-
tamiento y precauciones especiales y, al mismo tiempo, pro-
porcionan una forma de recuperación del material de aliment-
tación valioso.

30 La mezcla puede contener parte o todos los

1 subproductos antes mencionados en cantidades variables que
dependen de las condiciones y de la reacción empleada para
la nitración inicial de la parafina, la subsiguiente hidro-
5 genación de la nitroparafina a amina primaria y el procedi-
miento empleado para separar y recuperar la (secundario) al-
quil amina primaria.

Se ha encontrado que la anterior mezcla de n-
parafina, nitroparafina y subproductos se puede transformar
esencialmente en una corriente de reciclado compuesta de al-
10 menos un 98 y preferiblemente 99 por ciento en peso o más
de la pureza en n-parafina original de C_6 a C_{30} al mismo
tiempo que se destierra el craqueo o isomerización de la
parafina y la formación de coque y donde el material ade-
cuado para el reciclado a la reacción de nitración inicial
15 está sustancialmente libre de olefinas, n-parafinas isome-
rizadas, materiales oxidados e hidrocarburos ligeros cra-
queados. La corriente adecuada para el reciclado es suminis-
trada por hidrogenación catalítica de la mezcla en una plu-
ralidad de zonas donde se lleva a cabo la hidrogenación
20 inicial a una temperatura de $121,1^{\circ}C$ a $260,0^{\circ}C$ (250 a $500^{\circ}F$),
preferiblemente entre aproximadamente $176,7^{\circ}C$ a $245^{\circ}C$ (350
a $475^{\circ}F$), durante un tiempo de duración suficiente para que
las nitroparafinas sin transformar se hidrogenen a aminas
y para que las sustancias oxigenadas inestables, tales como
25 nitritos y nitratos, pasen a formas más estables termicamen-
te. En general, la hidrogenación inicial convierte la ni-
troparafina y los subproductos oxigenados inestables a, por
ejemplo, aminas, amidas, diaminas y alcoholes.

30 A continuación de la hidrogenación inicial,
la mezcla se hidrogena subsiguientemente a una temperatura

1 desde aproximadamente 315,6° a 398,9°C (600 a 750°F) prefe-
riblemente entre aproximadamente 343,3°C a 376,7°C (650 a
710°F), durante el tiempo suficiente para que las aminas
5 primarias, aminas secundarias, alcoholes, cetonas, amino-
alcoholes, amidas y diaminas contenidas en la mezcla se
transformen sustancialmente en n-parafinas.

En algunos casos puede ser deseable un trata-
miento adicional de hidrogenación como, por ejemplo, aquel
caso en que se observa que el producto líquido hidrogenado
a 315,6° a 398,9°C (600 a 750°F) aproximadamente contiene
10 pequeñas cantidades de olefinas. Un tratamiento de hidroge-
nación adicional de este tipo puede llevarse a cabo entre
aproximadamente 232,2°C y 343,3°C (450 - 650°F) con lo que
las olefinas se transforman en n-parafina.

15 En general, la hidrogenación en cada una de
las varias zonas de reacción se emprende en presencia de
presiones de hidrógeno que varían de aproximadamente 6,8
atm a 102 atm (100 a 1500 p.s.i.g.) durante periodos de 0,1
a 5 horas. En operación continua, se puede introducir la
mezcla en cada una de las diversas zonas a velocidades cú-
20 bicas de 0,2 a 10 v/v/hr. En cada zona se pueden emplear
catalizadores de hidrogenación convencionales, como por
ejemplo, níquel, cobalto, molibdeno, platino, paladio y ro-
dio. Los catalizadores pueden ir sobre un soporte de kie-
25 selguhr, sílice, carbón, alúmina, como se conoce en la es-
pecialidad. Preferiblemente los solicitantes emplean un me-
tal del Grupo VIII o una mezcla de metal del grupo VIB y
VIII sobre alúmina. Un catalizador muy preferido es el que
está compuesto de níquel-molibdeno ó cobalto-molibdeno so-
30 bre un soporte de alúmina.

1 La hidrogenación en etapas múltiples de la mezcla que
se destina en último término a reciclado proporciona un ma-
terial mejorado y de grado óptimo que tiene un contenido en
n-parafina de 99 por ciento en peso y más alto. La pureza
5 del material reciclado se relaciona con la hidrogenación en
zona múltiple descrita antes en el sentido de que la mezcla
separada de la amina que era originalmente inestable a tem-
peraturas de 315,6°C (600°F) y superiores respecto a sus
componentes que quedaban sometidos a isomerización, cra-
10 queo y coquización, puede someterse a estas temperaturas
tan elevadas si se emprende la hidrogenación inicial previa-
mente a las temperaturas inferiores. Se cree que los compo-
nentes responsables de la falta de estabilidad a tempera-
turas de 315,6°C (600°F) y superiores son la nitroparafina
15 no transformada y los subproductos oxigenados que según la
presente invención se convierten esencialmente a formas
más estables a temperaturas elevadas por lo que se destie-
rra el craqueo, la isomerización y la coquización.

20 La presente invención que comprende las mejo-
ras relacionadas con la elevación de la calidad de la co-
rriente de reciclado proporciona un procedimiento muy se-
lectivo para la producción de (secundario) alquil aminas
primarias. Estas aminas pueden ser empleadas como agentes
de desmoldeado, estabilizadores de congelado-deshelado de
25 emulsiones, agentes de dispersión de pigmentos, catalizado-
res de poliuretano y agentes de descontrado y de elimina-
ción de polvos. Las aminas también pueden utilizarse como
inhibidores de la corrosión, agentes de control de bacte-
rias nocivas, dispersantes de lodos y como detergentes y
30 anticongelantes en gasolinas.

1 Con objeto de ilustrar en forma más completa
la naturaleza de esta invención y la manera de practicar la
misma, se presentan los siguientes ejemplos. En estos ejem-
plos, se considera que el señalado es el mejor modo de lle-
5 var a cabo la invención.

EJEMPLO I

Se lleva a cabo un proceso continuo para
transformar n-parafinas en (secundario) alquil aminas pri-
marias suministrando una composición reciente de hidrocar-
10 buro n-parafínico de C_{10} a C_{14} blanco agua que tiene la si-
guiente distribución de la longitud de la cadena hidrocar-
bonada sobre la base de tanto por ciento en peso: C_{10} 11,1,
 C_{11} 28,7, C_{12} 32,2, C_{13} 26,9, C_{14} 1,1. Se mezcla a un 10,7
por ciento en peso de parafinas normales recientes un 89,3
15 por ciento en peso de parafinas de reciclado previamente
tratadas y mejoradas según la presente invención.

Se nitran 425,2 kg (940 libras) por hora de
la carga de hidrocarburos parafínicos con 27,18 kg (60 li-
bras) por hora de dióxido de nitrógeno procediendo la nitra-
20 ción a 165,6°C (330°F) a una presión manométrica de 0,27
atm. (4 p-s-i-g.). Se arrastran los gases que se despren-
den que comprenden parafina, dióxido de nitrógeno, óxido
nitríco, óxido nitroso, nitrógeno, dióxido de carbono, mo-
nóxido de carbono y agua, se condensan parcialmente los ga-
25 ses que se desprenden y se reciclan las parafinas conden-
sadas. El óxido nítrico en el gas de cabeza se oxida a dió-
xido de nitrógeno, el gas oxidado se enfría para condensarse
a dióxido de nitrógeno y el agente de nitración licuado se
recicla. Los gases que no se pueden condensar que incluyen
30 nitrógeno, óxido nítrico, óxido nitroso, monóxido de carbo

1 no y dióxido de carbono se expulsan.

5 Se lavan continuamente con sosa caústica 425,2 kg (977 libras) del producto parafínico nitrado bruto que comprende 80 por ciento en peso de n-parafina, 14,7 por ciento en peso de nitroparafina y 4,4 por ciento en peso de subproductos que incluyen parafinas oxidadas y materiales polifuncionales de los cuales 0,6 por ciento en peso son cetonas, 1,2 por ciento en peso son nitritos y 0,5 por ciento en peso son nitratos con 31,7 kg (70 libras) por hora aproximadamente de hidróxido sódico acuoso al 10 por ciento en un mezclador de línea a 93,3°C y 3,4 atm manométricas (200°F y 50 p.s.i.g.). La capa acuosa resultante se separa en un decantador y se saca. Se lava la capa orgánica a 82,2°C y 3,4 atm. (180°F y 50 p.s.i.g.) con 12,2 kg por hora (27 libras) de agua en una torre de extracción en contracorriente convencional. El producto nitrado lavado contiene 58,4 kg (129 libras) de parafina nitrada y 377,35 kg (833 libras) de n-parafina y otros materiales que incluyen 0,43 por ciento en peso de cetonas, 0,95 por ciento en peso de nitritos y 0,41 por ciento en peso de nitratos.

10

15

20

25 La composición de parafina nitrada bruta se introduce a una temperatura de entrada de 93,3°C (200°F) a un reactor de hidrogenación que contiene un catalizador de hidrogenación compuesto de un 1 por ciento en peso de paladio sobre carbón a una velocidad cúbica horaria del líquido de 2,0 volúmenes de líquido por volumen de catalizador por hora. La hidrogenación se lleva a cabo a una presión manométrica de hidrógeno de 38 atm. (560 p.s.i.g.) y a una temperatura máxima de conversión de 210°C (410°F). Después

30 de la hidrogenación, toda la nitroparafina es sustancial-

1 mente reducida a amina. El hidrógeno, amoniaco y parte del
agua se separan como gases y el agua restante y el amonia-
co se decantan del producto de hidrogenación bruto recupe-
rado; a 43,3°C (110°F).

5 Se ponen en contacto 430,35 kg por hora (950
libras por hora) de producto bruto de hidrogenación que com-
prende 377,8 kg (834 libras) de n-parafinas y subproductos
diversos que incluyen 0,49 por ciento en peso de aminas se-
cundarias y 0,52 por ciento en peso de cetonas, 45,3 kg
10 (100 libras) de (secundario) alquil amina primaria, aproxi-
madamente 0,453 kg (1 libra) de nitroparafinas sin trans-
formar, 67,9 kg (15 libras) de agua y amoniaco y se satu-
ran con 39,4 kg (87 libras) por hora de dióxido de carbono
a 20,4 atm. y 43,3°C (300 p.s.i.g. y 110°F) con lo que se
15 forma un complejo amina-dióxido de carbono. El producto
de hidrogenación bruto saturado de dióxido de carbono se po-
ne en contacto en contracorriente en una torre con 679,5 kg
(1500 libras) por hora de una mezcla disolvente que compren-
de un 40 por ciento de metanol y un 60 por ciento de agua,
20 habiendo sido previamente saturada la mezcla disolvente con
22,6 kg (50 libras) por hora de dióxido de carbono a 20,4
atm. y 43,3°C (300 p.s.i.g. y 110°F). Al ponerse en contac-
to el producto de hidrogenación bruto saturado de dióxido
de carbono con la mezcla disolvente, el complejo de la ami-
25 na primaria se transfiere desde la corriente predominan-
temente parafínica a la corriente de disolvente.

La corriente de parafina descargada de amina
se reduce subsiguientemente a la presión atmosférica en un
tambor de avenida sobre el cual se separa por encima el
30 dióxido de carbono.

1 La corriente de disolvente enriquecida en amina se calienta a una temperatura de 65,56°C (150°F) y se introduce en una torre de avenida mantenida a la presión atmosférica donde el dióxido de carbono, junto con parte de
5 metanol y agua se separan por encima. El líquido rico en amina se hace pasar desde la torre de avenida a través de un fraccionador donde se separan por encima el metanol, el dióxido de carbono residual y parte de agua. La corriente del fondo que contiene agua y aminas brutas separadas en
10 dos fases, es decir, una fase acuosa que contiene algo de metanol y aminas y una fase amina bruta que contiene parte de agua.

15 Se calientan 49,3 kg por hora (110 libras) de la fase amina bruta a 120°C (248°F) y se despiden rápidamente a 150 mm de Hg con lo que se separa como sobrenadante sustancialmente todo el metanol residual y el agua, junto con algunos materiales orgánicos. Después de condensarla, la materia orgánica de la capa sobrenadante se separa de la
20 capa acuosa y se combina con la fase amínica despedida. La fase amina bruta despedida es después destilada al vacío a 20 mm de Hg y 93,33°C (200°F) para separar el metanol residual sobrenadante, agua, hidrocarburos parafínicos y aminas más ligeras de C₁₀. Por último se destila la fase amínica al vacío a 10 mm de Hg y 148,9°C (300°F) para producir
25 45,3 kg (100 libras) por hora de amina refinada que contiene 98,5 por ciento en peso de (secundario) alquil amina primaria.

30 La corriente de parafina descargada de amina coloreada en ambar del tambor de avenida de refinado se combina con las corrientes residuales predominantemente para-

1 finicas derivadas de la destilación al vacío de las aminas
brutas para formar una corriente de reciclado que compren-
de aproximadamente 98 por ciento en peso de n-parafina,
0,15 por ciento en peso de nitroparafinas y aproximadamen-
5 te 1,85 por ciento en peso de subproductos. La mezcla de re-
ciclado mixta se introduce en una zona de hidrogenación ini-
cial a la velocidad de 380,5 kg por hora (840 libras) y se
hidrogena a 204,4°C (400°F) con 7,7 kg (17 libras) por hora
de hidrógeno a 34 atm. (500 p.s.i.g.) a una velocidad cúbica
10 horaria de líquido de 3,0 en presencia de un catalizador
de níquel-molibdeno sobre alúmina. El producto de la zona
de hidrogenación inicial se introduce en una zona de hidro-
genación subsiguiente a la velocidad de 380,5 kg por hora
(840 libras) y se hidrogena a 348,9°C (660°F) con 7,25 kg
15 (16 libras) por hora de hidrógeno a 34 atm. (500 p.s.i.g.)
a una velocidad cúbica horaria del líquido de 1,5 en pre-
sencia de un catalizador de níquel-molibdeno sobre alúmina.
Después de separar el hidrógeno, amoníaco y agua, el pro-
ducto blanco agua hidrogenado está esencialmente exento de
20 subproductos nitrados y oxigenados, contiene 3 ppm de ni-
trógeno, posee un índice de bromo de 41 y se recicla para
introducirlo en el reactor de nitración. El sistema para
producción de aminas continúa operando durante largos pe-
riodos de tiempo sin interrupción.

25

EJEMPLO II

30

Se introduce una corriente de parafinas C₁₀
a C₁₄ descargada de aminas compuesta de aproximadamente 3
por ciento en peso de subproductos que incluyen nitropara-
finas, cetonas, aminas secundarias, alcoholes, nitratos,
nitritos y derivados polifuncionales de la n-parafina simi

1 lar al Ejemplo I en un reactor de hidrogenación que contiene un catalizador de hidrogenación de níquel sobre kieselguhr a la velocidad de 1,5 kg por hora (3,3 libras) y se hidrogena a 321,1^o a 323^oC (610 a 615^oF) con 0,013 kg
5 (0,03 libras) por hora de hidrógeno a aproximadamente 40,8 atm. (500 p.s.i.g.). El muestreo del gas de escape revela que contiene un 7 por ciento de metano con lo que se demuestra que ha tenido lugar un hidrocraqueo sustancial.

EJEMPLO III

10 Se precalienta una corriente de parafinas de C₁₀ a C₁₄ descargada de aminas compuesta de aproximadamente 2 por ciento en peso de subproductos que incluyen nitro
15 parafinas, cetonas, aminas secundarias, alcoholes, nitratos, nitritos y derivados polifuncionales de las n-parafinas similares al Ejemplo I a una temperatura media de 335^oC (635^oF) bajo una presión manométrica de hidrogenación de 37,4 atm. (550 p.s.i.g.) a través de un lecho de
20 piezas en U de porcelana y se introduce en un reactor de hidrogenación. Después de 100 horas de tratamiento la caída de presión a través de la sección del precalentador se eleva rápidamente del orden de 3,4 atm. (50 p.s.i.g.). Al
25 examinar el lecho del precalentador se encuentra que las piezas en U están ennegrecidas y fundidas juntas, lo que demuestra la inestabilidad térmica de la mezcla.

EJEMPLO IV

30 Se hace pasar una corriente de n-parafina descargada de amina que contiene 1,4 por ciento en peso de nitroparafina y 0,5 por ciento en peso de compuestos carbonílicos sobre un lecho de piezas en U de porcelana a una velocidad cúbica horaria del líquido de 0,6 junto con hidró-

1 geno introducido a una velocidad de 2.200 SCF por barril
de alimentación de líquido y a una temperatura de 232,2° y
287,8° C (450 y 550° F) durante periodos de 8 horas. A 232,2° C
5 (450° F) el producto contiene aproximadamente 0,4 por cien-
to de nitroparafina y a 287,8° C (550° F) no contiene nitro-
parafina. No se forman aminas y las concentraciones de car-
bonilo no decrecen ni a 232,2° C (450° F) ni a 287,8° C
(550° F). Mientras que las piezas en U de porcelana se enne-
grecen en 8 horas a 232,2° C (450° F), a 287,8° C (550° F) se
10 forma un residuo negro gomoso espeso.

Estos experimentos indican que la nitropara-
fina es inestable a 232,2° C (450° F) y por encima, no obs-
tante, no tiene lugar la hidrogenación en ausencia de un
catalizador de hidrogenación. Si la operación continúa a
15 287,8° C (550° F) se llega en último caso a la formación de
un tapón con lo que se detiene el flujo de alimentación.

EJEMPLO V

Un material de alimentación que comprende 0,7
por ciento en peso de colas amínicas, 0,7 por ciento en pe-
20 so de parafinas oxigenadas despedidas de la corriente de
extracción caústica y 98,6 por ciento en peso de parafi-
na liberada de amina, teniendo el material de alimentación
un Índice de bromo de 108, un Número de Base Total de 0,97
y de Nitrógeno Total de 580 p.p.m, se hidrogena en dos eta-
25 pas a 34,0 atm. (500 p.s.i.g.) y con un flujo de hidrógeno
de 3 SCF por 0,453 kg (3 SCF por libra) de carga. El cata-
lizador utilizado en cada etapa es níquel-molibdeno sobre
alúmina. El reactor de la etapa inicial trabaja a 204,4° C
30 (400° F) y una velocidad cúbica horaria de 3,0 en peso y el
reactor de la etapa subsiguiente trabaja a 371,1° C (700° F)

1 y 1,5 de velocidad cúbica horaria en pesc. El producto for-
mado después de hidrogenación inicial y posterior tiene un
Indice de bromo de 262, un Número de Base Total de 0,03 y
de Nitrógeno Total de 2 p.p.m. Por hidrogenación adicional
5 del producto a 326,7°C (620°F) a 3,0 de velocidad cúbica
horaria en peso, 34,0 atm. (500 p.s.i.g.) y 3 SCF de hidró-
geno, se reduce el índice de bromo por debajo de 50 y el
color del producto es blanco agua.

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

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir (secunda-
rio) alquil aminas primarias a partir de n-parafinas donde
una fracción de dichas n-parafinas se nitran para formar
15 una nitroparafina junto con subproductos nitrados y oxige-
nados, donde dicha nitroparafina se hidrogena sustancial-
mente a dicha amina y donde dicha amina es separada de una
mezcla de parafina sin reaccionar, nitroparafina sin trans-
formar y subproductos, caracterizado porque:

20 (a) dicha mezcla se hidrogena en presencia
de un catalizador de hidrogenación en una
pluralidad de zonas de reacción en serie
donde

25 la hidrogenación inicial de dicha mez-
cla se lleva a cabo a una temperatura de
aproximadamente 121,1° a 260°C (250 -
500°F) y

30 la subsiguiente hidrogenación de di-
cha mezcla se lleva a cabo a una tempera-
tura entre aproximadamente 315,6° a 398,9°C

1

(600 a 750°F) y

(b) el citado producto hidrogenado de (a) se recicla para nitración con la citada n-parafina.

5

2. Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la citada hidrogenación inicial se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 176,7°C a 246°C (350 a 475°F).

10

3. Un procedimiento, según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque dicha hidrogenación subsecuente se lleva a cabo a una temperatura de 343,3°C a 376,7°C (650 a 710°F).

15

4. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la citada hidrogenación de la etapa (a) se lleva a cabo a presiones manométricas de hidrógeno de 6,8 a 102 atm. (100 a 1500 p.s.i.g.).

20

5. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha hidrogenación de la etapa (a) se lleva a cabo en dichas zonas a una velocidad cúbica horaria del líquido de 0,2 a 10.

25

6. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha mezcla hidrogenada en (a) se hidrogena adicionalmente a 232,2°C a 343,3°C (450 a 650°F) antes de reciclado en (b).

30

7. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque (a) se realiza en presencia de un metal del Grupo VIII sobre catalizador de alúmina.

8. Un procedimiento, según cualquiera de

1 las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque di-
chos nitroparafina y subproductos se lavan con producto
caústico acuoso, se recupera una solución acuosa, se sepa-
ran los materiales orgánicos de dicha solución acuosa y di-
5 chos materiales orgánicos se introducen en la citada mez-
cla en (a).

9. Un procedimiento, según cualquiera de
las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque di-
cha amina separada se destila para separar una corriente
de un subproducto y dicha corriente de subproducto se in-
10 troduce en la mezcla en (a).

10. Se reivindica por último como objeto
sobre el que ha de recaer la patente de invención que se
solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR (SECUNDARIO)
15 ALQUIL AMINAS PRIMARIAS.

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

20 Madrid, 23 de diciembre 1.974

BERNARDO UNGRÍA

P.P. 

25

30