



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	450344	10	AI
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	31.7.76		

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.508  
HOE 75/F 908

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 25 35 073.6		6.8.75		Rep.Fed.AL.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			CO7C		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AMINAS ALIFATICAS TERCIA RIAS"

71	SOLICITANTE (S)
	HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

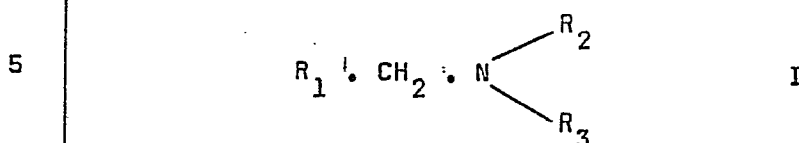
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	6230 Frankfurt/Main 80, República Federal Alemana

72	INVENTOR (ES)
	Julius Strauss, Dr. Herbert Hübner, Dr. Heinz Müller y Engelbert Krempel

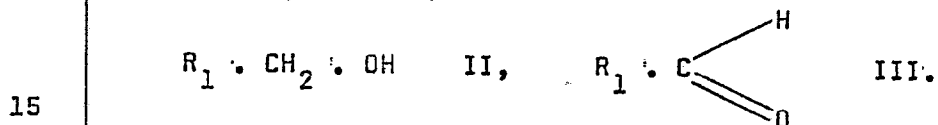
73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

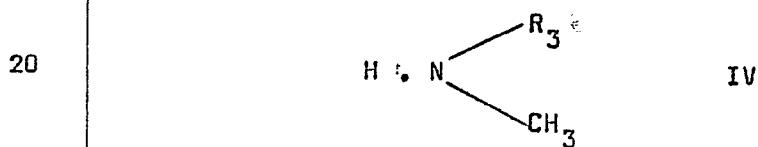
1 Es objeto del invento un procedimiento para la pre-  
paración de aminas alifáticas terciarias de la fórmula -  
general



en donde  $R_1$  significa un radical alifático de cadena rec-  
ta o ramificada, saturado o insaturado con 7 a 23 átomos  
10 de carbono;  $R_2 = R_1$  ó  $CH_3$ ; y  $R_3 = CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$  ó  $C_4H_9$ ,  
por reacción de alcoholes o aldehidos alifáticos de las  
fórmulas generales



en donde  $R_1$  tiene los mismos significados que en la fór-  
mula I, con aminas primarias o secundarias de la fórmula  
general



en donde  $R_3$  es hidrógeno o tiene los mismos significados  
que en la fórmula I, en presencia de catalizadores de hi-  
25 drogenación-deshidrogenación a presiones hasta de 5 atmós-  
feras manométricas, preferiblemente en el margen de la -  
presión atmosférica, y a temperaturas de 160 a 230°C, -  
que está caracterizado porque se hace reaccionar el alco-  
hol o aldehido líquido de la fórmula II o III en presen-  
30 cia de catalizadores de cobalto y/o de óxido de cobre y

1 cromo, con una mezcla gaseosa de hidrógeno y una amina -  
de la fórmula general IV, ascendiendo la porción amínica  
de la mezcla gaseosa a 1 hasta 20% en volumen, preferi--  
blemente a 3 hasta 10% en volumen, se elimina el agua --  
5 formada durante la reacción desde los gases de salida, y  
se devuelven de modo continuo los gases de salida nueva-  
mente al alcohol o aldehído líquido.

Es conocida la reacción de alcoholes con amoníaco,  
aminas primarias y secundarias para formar las aminas --  
10 primarias, secundarias y terciarias adecuadamente susti-  
tuídas en presencia de catalizadores de hidrogenación-  
deshidrogenación y eventualmente hidrógeno (véase Houben-  
Weyl, volumen 11/1, páginas 126 y siguientes). Dependien-  
do del estado de agregación del alcohol o de la amina se  
15 puede trabajar sin presión o bajo presión, en fase gaseo-  
sa o en fase líquida.

En la memoria de patente de los Estados Unidos - -  
2.953.601 se describe la reacción sin presión de alcoho-  
les (por ejemplo isooctanol) con amoníaco. No obstante,  
20 la aminólisis transcurre desordenadamente, es decir con-  
duce a una mezcla de aminas primarias, secundarias y ter-  
ciarias, simultáneamente con una proporción elevada de -  
subproductos ajenos al sistema.

Aminas preferentemente terciarias del tipo reivin--  
25 dicado se obtienen de acuerdo con la memoria de patente  
de los Estados Unidos 3.223.734 por reacción de aminas -  
primarias y secundarias con alcoholes en presencia de ca-  
talizadores de hidrogenación-deshidrogenación a tempera-  
turas de 150 hasta 230°C. El agua que se forma durante -  
30 la reacción es eliminada del proceso. La diferencia esen-

1 cial con respecto al presente invento consiste en que se  
trabaja sin hidrógeno y con níquel Raney como catalizador.  
De este modo resultan cantidades considerables de produc-  
tos de condensación y subproductos indeseables, con lo -  
5 cual disminuye el rendimiento. En los Ejemplos 17 y 18 -  
se hace reaccionar dodecanol y alcohol sebacílico hidro-  
genado en presencia de níquel Raney con grandes excesos  
de dimetilamina o metilamina para formar la dimetildode-  
cilamina terciaria (69,5%) o para formar la di-(sebacil-  
10 alcohol)-metil-amina terciaria (79,1%).

La reproducción de los ejemplos mostró, no obstante,  
que las dos aminas terciarias mencionadas contienen toda  
vía considerables cantidades de otras aminas terciarias.  
Este hecho se debe a que las dimetilaminas y metilaminas  
15 empleadas se desproporcionan en presencia de níquel Raney,  
para formar, entre otras, monometilaminas o dimetilami-  
nas. De este modo resultan entonces otras aminas tercia-  
rias distintas de las esperadas, con lo cual parece no -  
obstante exagerado el rendimiento de las aminas tercia-  
20 rias identificadas.

Acerca de la porción restante de los productos de -  
reacción de los Ejemplos 17 y 18 no se encuentra ninguna  
mención. De la reproducción citada de los ejemplos se -  
desprendió que, además de tratarse de las aminas tercia-  
25 rias ajenas al sistema ya mencionadas, se trataba también  
de aminas primarias y secundarias así como de subproduc-  
tos con elevado grado de condensación.

El procedimiento de la memoria de patente de los Es-  
tados Unidos 3.223.734, aparte de adolecer de los peque-  
30 ños rendimientos, tampoco es apropiado para una prepara-

1 ción a gran escala técnica, por ejemplo, de dimetilalco  
hilaminas terciarias o de metildialcoholaminas tercia--  
rias de cadena larga, debido a que estas aminas tercia--  
rias producidas no tienen los grados de pureza exigibles.

5 Las desventajas mencionadas de la memoria de paten  
te de los Estados Unidos 3.223.734 pudieron ser suprimi  
das mediante utilización de catalizadores de cobalto y  
de cromito de cobre así como por empleo de grandes can  
tidades de hidrógeno. Los catalizadores de cobalto y de  
10 óxido de cobre y cromo no producen, a diferencia de los  
catalizadores de níquel, ningún desproporcionamiento --  
desventajoso ni ninguna descomposición ni de las aminas  
primarias y secundarias empleadas ni tampoco de las ami  
nas terciarias producidas.

15 Finalmente, en la DT-OS 1.493.781 se muestra que -  
alcoholes primarios de cadena larga reaccionan también  
con dimetilamina de modo ampliamente ordenado para for  
mar dimetilalcoholaminas (véanse Ensayos 2 y 4 corres--  
pondientes a la Tabla III). Los grados de conversión lo  
20 grados en tal caso son, no obstante, absolutamente insa  
tisfactorios en lo que se refiere a un procedimiento --  
realizado a gran escala técnica.

25 Por lo tanto, ya se ha intentado también hacer --  
reaccionar con dimetilamina los correspondientes haloge  
nuros de alcohol, en lugar de los alcoholes. Sólo que  
estas sustancias de partida no son en general tan fácil  
mente asequibles como los correspondientes alcoholes, y  
como consecuencia son más caras. Como subproductos pue  
den aparecer en la aminólisis, además, compuestos de am  
30 nio cuaternario indeseables. Los ácidos formados durante

1 la reacción (por ejemplo HCl) deben ser recuperados o -  
neutralizados, lo cual da lugar a costos adicionales -  
especialmente en atención a los problemas de aguas resi-  
duales -.

5 El presente invento se estableció por lo tanto la  
misión de desarrollar, con ayuda de la aminólisis en sí  
conocida, un procedimiento para la preparación rentable  
de aminas terciarias, que proporcione elevados rendimien-  
tos de estas aminas, junto con grados de conversión prác-  
10 ticamente totales.

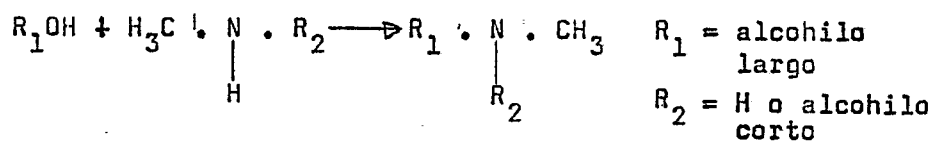
La misión establecida se resolvió haciendo reaccio-  
nar el alcohol o el aldehído con ayuda de catalizadores  
de cobalto o de óxido de cromo y cobre a presión normal  
o con ligera sobrepresión hasta de 5 atmósferas manomé-  
15 tricas y temperaturas de 160 a 230°C, con aminas prima-  
rias y secundarias de cadena corta, que contienen por -  
lo menos un grupo metilo, en mezcla con grandes cantida-  
des de hidrógeno en fase líquida, siendo la porción amí-  
nica de la mezcla gaseosa de 1 a 20% en volumen, porque  
20 se extrae ininterrumpidamente el agua formada durante -  
la reacción con la corriente gaseosa, y se elimina desde  
esta corriente, y porque a continuación se devuelve con-  
tinuamente el proceso la mezcla gaseosa que consta de -  
amina e hidrógeno, eventualmente después de haber reem-  
25 plazado una parte de la misma por gas de nueva aporta-  
ción.

De esta manera se hace posible obtener aminas ter-  
ciarias con un grado de conversión superior a 99% de los  
alcoholes empleados con rendimientos hasta de 95% y con  
30 un grado de pureza de 98 a 100%. La simultánea formación

1 de subproductos ajenos al sistema - que resultan debido  
a autocondensación de los aldehidos que aparecen de mo  
do intermedio (o que han sido hechos reaccionar inten--  
cionadamente) es pequeña y puede ser mantenida por de-  
5 bajo de 5% en condiciones óptimas de reacción. Estos -  
subproductos quedan como residuo en el caso de la desti-  
lación de las aminas y como consecuencia pueden ser eli-  
minados con facilidad.

10 Para la realización del procedimiento de acuerdo -  
con el invento, el correspondiente alcohol, que debe ser  
hecho reaccionar, es dispuesto previamente en un reci--  
piente con mecanismo de agitación, susceptible de ser -  
calentado, que está provisto con un dispositivo para la  
conducción en circuito de la mezcla de amina e hidróge-  
15 no así como para la extracción desde el circuito del -  
agua de reacción, en mezcla con 1 a 10% en peso, prefe-  
riblemente 3 a 5% en peso de catalizador. Bajo intensa  
agitación y haciendo pasar una mezcla de amina e hidró-  
geno, en que la porción amínica debe ser desde 1 a 20%  
20 en volumen, preferiblemente 3 a 10% en volumen, el con-  
tenido del reactor es calentado con la mayor rapidez po-  
sible a 160 hasta 230°C, preferiblemente 190 a 210°C, -  
con el fin de reprimir la formación de subproductos, --  
que tiene lugar especialmente a bajas temperaturas, y -  
25 de poder expulsar desde el comienzo del modo más cuanti-  
tativo que sea posible el agua formada. Esto se realiza  
de manera en sí conocida mediante extracción con agota-  
miento a través de un refrigerante regulado termostáti-  
camente; el producto conjuntamente arrastrado, tal como  
30 alcohol o amina terciaria ya formada, es introducido --

1 nuevamente en el recipiente de reacción a través de un -  
 aparato separador. Para obtener un buen mezclado a fondo  
 de los componentes de reacción, que es esencial para que  
 se haga posible la reacción, es ventajosa, junto con una  
 5 intensa agitación, la recirculación del producto de reac-  
 ción con ayuda de una bomba de recirculación instalada en  
 el exterior. La cantidad de gases necesaria para un mol  
 del correspondiente alcohol es de 50 a 150 litros/h o de  
 150 a 600 litros/kg de alcohol. Cantidades de gas toda-  
 10 vía mayores conducen ciertamente a un acortamiento del -  
 tiempo de reacción y a una disminución de la formación de  
 subproductos, pero ya no son rentables. Tales grandes can-  
 tidades de gases que son necesarias para el procedimien-  
 to de acuerdo con el invento, son conducidas en circuito  
 15 de modo continuo ventajosamente mediante intercalamiento  
 de un ventilador. Dado que en el transcurso del proceso  
 se forman pequeñas cantidades de subproductos gaseosos  
 (hidrocarburos, monóxido de carbono) y se descompone has-  
 ta 1% de la amina empleada, es ventajoso, al emplearse -  
 20 constantemente el gas de circuito, reemplazar una parte  
 del mismo por gas de nueva aportación. El progreso de la  
 reacción puede ser vigilado cómodamente con ayuda del --  
 agua formada. Cuando ya no se separa nada de agua, está  
 terminada la reacción. Mientras que con base a la ecua-  
 25 ción de reacción:



30 era de esperar que la reacción transcurriese tanto más -  
 rápidamente en el sentido deseado cuanto mayor fuese la

1 concentración de amina en la mezcla gaseosa circulante,  
se comprobó con sorpresa que se obtienen los resultados  
mejores cuando la concentración de amina en la mezcla -  
gaseosa es lo más pequeña posible. En este caso el lími  
5 te inferior de la concentración de amina está estableci  
do por el hecho de que la cantidad de amina en el gas -  
circulante ha de ser dosificada, para la reacción de --  
acuerdo con el presente invento, por lo menos de manera  
que no aparezca ningún déficit de amina; tal déficit fa  
10 vorecería la formación de subproductos ajenos al siste  
ma y prolongaría la duración de la reacción. El peligro  
de un déficit de amina puede ser contrarrestado por can  
tidades crecientes de gas de circuito, ya que de este -  
modo se ofrece más cantidad de amina por unidad de tiem  
15 po. Con concentración de amina intensamente creciente -  
en el gas de circuito aumenta la formación de subproduc  
tos. La porción de hidrógeno en el gas de circuito (80  
a 95% en volumen) puede ser reemplazada sólo hasta en -  
30 a 40% en volumen por gases inertes, tales como por -  
20 ejemplo nitrógeno o metano. De ello se deduce que el hi  
drógeno es de importancia decisiva para el mecanismo de  
reacción del procedimiento de acuerdo con el invento, -  
si bien no se manifiesta en la ecuación empírica citada.  
Este descubrimiento es directamente opuesto a los datos  
25 que se indican en la memoria de patente de los Estados  
Unidos 3.223.734, columna 4, líneas 30-45, en donde se  
dice expresamente que el hidrógeno sirve para la expul  
sión del agua de reacción y puede ser reemplazado por ga  
30 sas inertes (tales como por ejemplo nitrógeno) o por --  
otras técnicas (tales como por ejemplo destilación azeó

1 tropa o aplicación de un vacío - columna 4, segundo pá-  
rrafo y reivindicación 11).

5 También, el hallazgo se encuentra en contraposición  
con las manifestaciones de la DT-OS 1.493.781, página 8,  
tercer párrafo, en donde se indica que en la reacción de  
alcoholes se puede aumentar el rendimiento de amina ter-  
ciaria en presencia de pequeñas cantidades de hidrógeno;  
no obstante, se menciona expresamente que para 1 mol de  
alcohol son completamente suficientes  $1/3$  moles de hidró-  
10 geno, mientras que en el procedimiento de acuerdo con el  
invento se necesita por lo menos una cantidad veinte ve-  
ces mayor de hidrógeno. El elevado consumo de hidrógeno  
es decisivo para el procedimiento reivindicado y no pu-  
do ser deducido ni de la memoria de patente de los Esta-  
15 dos Unidos 3.223.734 ni de la DT-OS 1.493.781.

Una vez terminada la reacción, el catalizador es se-  
parado del producto mediante un dispositivo de filtración  
apropiado (filtro de discos giratorios, decantadora) y las  
aminas terciarias formadas son separadas por destilación  
20 con el fin de eliminar los subproductos, que después de  
ello resultan en forma muy pura. El catalizador puede -  
ser utilizado repetidamente y son repuestas las pérdidas  
producidas entretanto - aproximadamente 0,2% por cada --  
carga de reacción -. De ello resulta un consumo de cata-  
25 lizador inferior a 0,3%. Una ventaja esencial para la -  
rentabilidad del procedimiento consiste en que la canti-  
dad empleada de amina corresponde aproximadamente a la -  
teórica; inevitables pérdidas de amina en el gas de sali-  
da o debidas a disolución en el agua de reacción que se  
30 separa no tienen ninguna importancia por causa de la ba-

1 ja concentración de amina en el gas de circuito. Por con-  
siguiente en este procedimiento no aparecen prácticamen-  
te problemas de gases de escape ni de aguas residuales.

5 De modo similar a como lo hacen los alcoholes de ca-  
dena larga los correspondientes aldehidos reaccionan de  
acuerdo con el procedimiento del invento y proporcionan  
rendimientos igualmente buenos. Cuando se emplean estos  
últimos el procedimiento debe ser modificado en el senti-  
do de que el correspondiente aldehido no debe ser dis-  
10 puesto previamente en toda su cantidad, sino que debe -  
ser introducido en el recipiente de reacción sólo gradual-  
mente (de modo continuo), correspondiendo la velocidad  
de dosificación de modo aproximado a la velocidad de --  
reacción en la aminólisis de los alcoholes. Para ello es  
15 necesario disponer previamente producto final al comien-  
zo de la reacción. Si el aldehido es introducido de una  
sola vez, resulta hasta 60% de subproductos. Esta varian-  
te del procedimiento de acuerdo con el invento puede ser  
de gran importancia desde el punto de vista técnico cuan-  
do se emplean aldehidos fácilmente asequibles (por ejem-  
20 plo los obtenidos de la oxosíntesis). Por consiguiente  
ha encontrado sustentación en la práctica la suposición  
hasta ahora existente de que la aminólisis discurre pasan-  
do de modo intermedio por los correspondientes aldehidos  
25 en el transcurso de una deshidrogenación primaria.

Tal como se acaba de mostrar en el caso de la aminó-  
lisis de los aldehidos, también se puede llevar a cabo -  
de modo continuo la aminólisis de los alcoholes para for-  
mar aminas terciarias. Dado que la cantidad de gas de --  
30 circuito y la composición del gas son mantenidas constan-

1       tes desde el principio al final, en la forma más sencilla de realización el recipiente con dispositivo de agitación ya descrito al comienzo puede encontrar utilización con los siguientes equipos adicionales: una bomba  
5       dosificadora para incorporar el alcohol así como pequeñas cantidades de catalizador, una toma de producto desde el recipiente con mecanismo de agitación a través de un filtro o una decantadora, con el fin de mantener constante el volumen de reacción, así como un dispositivo para extraer del sistema pequeñas cantidades de catalizador.  
10       Naturalmente son posibles también otras formas de realización del modo de trabajo continuo, tales como -- por ejemplo una forma en la que son dispuestos uno tras de otro varios recipientes de reacción (en cascada).

15       Materiales de partida en el sentido del invento son alcoholes primarios alifáticos saturados e insaturados, de cadena recta y ramificada, por ejemplo alcohol n-octílico, alcohol laurílico, alcohol miristílico, así como mezclas de estos alcoholes, y además los alcoholes obtenidos a partir de etileno según el procedimiento Ziegler  
20       y sus mezclas, además alcohol iso-octílico, alcohol isotridecílico (obtenido de la oxosíntesis con ayuda de -- triisobutileno). En lugar del alcohol pueden encontrar -- utilización también los correspondientes aldehidos, tales  
25       como por ejemplo aldehido laurílico o aldehidos que resultan según el procedimiento oxo a partir de olefinas. También pueden emplearse asimismo mezclas de alcoholes y aldehidos.

30       Como aminas en el sentido del invento entran en consideración aminas primarias y secundarias, tales como por

1 ejemplo metilamina, metiletilamina, metilbutilamina, y  
preferiblemente dimetilamina.

5 Como catalizadores encuentran utilización cataliza  
dores de cobalto y de óxido de cobre y cromo, por sí so  
los o en mezclas entre sí. Especialmente son apropiados  
catalizadores que contienen cromito de cobre y adicio--  
10 nalmente óxido de cobre en exceso. Por adiciones de óxi  
dos metálicos de los grupos principales primero y segun  
do del sistema periódico, tales como por ejemplo pota-  
sio, magnesio o bario, se aumenta la duración en servi-  
cio útil de los catalizadores. Es muy bien apropiado un  
catalizador a base de 41% de cobre, 31% de cromo y 0,3%  
de bario (correspondiente a 69% de cromito de cobre, -  
28% de óxido de cobre y 0,5% de óxido de bario). Con -  
15 contenidos decrecientes de óxido de cobre y cromo se ha  
ce menor la actividad de los catalizadores. Si bien los  
óxidos metálicos pueden pasar a utilizarse aplicados en  
forma concentrada, de acuerdo con procedimientos conoci-  
dos, sobre soportes inertes (tales como por ejemplo óxi-  
20 do de aluminio o gel de sílice), son apropiados especial  
mente catalizadores plenos exentos de soporte. Los cata  
lizadores mencionados son excelentes catalizadores de -  
deshidrogenación a temperatura elevada (180 hasta 220°C)  
con actividad hidrogenante reducida. Las aminas prima--  
25 rias y secundarias requeridas, con al menos un grupo me  
tilo en el átomo de nitrógeno, apenas son afectadas, ni  
siquiera a temperaturas elevadas, por estos catalizado-  
res, y por lo tanto la reacción para formar aminas ter-  
ciarias transcurre de un modo ordenado con sólo una pe-  
30 queña proporción de subproductos. Los catalizadores de

1 níquel no son apropiados para el procedimiento de acuerdo  
con el invento, ya que las aminas se desproporcionan y -  
descomponen en las condiciones de reacción escogidas.

5 Las aminas terciarias preparadas de acuerdo con el  
invento son utilizadas como productos intermedios para  
las más diferentes síntesis. Con especial frecuencia son  
utilizadas para la cuaternización con cloruro de metilo  
y otros agentes de alcoholación y entonces proporcionan  
10 sales de amonio cuaternarias. Estas son empleadas a su -  
vez como agentes desinfectantes y algicidas así como en  
calidad de retardadores en la industria de tintorería de  
géneros textiles. Otro sector de empleo grande de las sa-  
les de amonio cuaternarias producidas a partir de las a-  
minas terciarias es su utilización como agentes aclarado-  
15 res y ablandadores de ropa.

Se mencionará también la transformación de las ami-  
nas terciarias con superóxido de hidrógeno en óxidos de  
aminas, que han encontrado, especialmente en combinación  
con componentes aniónicamente activos, un gran sector de  
20 utilización para agentes de limpieza domésticos. Además  
de ello, las aminas terciarias requeridas pueden ser em-  
pleadas también directamente para la denominada extracción  
en fase líquida de determinados iones metálicos a partir  
de soluciones acuosas.

25 Ejemplo 1

La reacción se llevó a cabo en el sistema de aparatos  
que se representa en la figura. El sistema de aparatos  
consiste en un reactor con sistema de agitación de -  
100 litros 1 con una columna de cuerpos de relleno 2 co-  
30 locada encima, un ventilador para gas de circuito 3 y una

1 conducción para gas de circuito 4 para la recirculación  
de las aminas gaseosas, de hidrógeno y eventualmente de  
gases inertes, un refrigerante 5, un separador 6 para -  
5 agua y componentes orgánicos fácilmente volátiles, así  
como conducciones de aportación para la amina 7, para el  
H<sub>2</sub> 8 y eventualmente para N<sub>2</sub> 9 (como agente de barrido  
o eventualmente como aditivo para gas inerte), y en una  
conducción para gas de salida 10'. El calentamiento y la  
refrigeración del reactor se efectúan a través de la en-  
10 volvente 11'. Desde el refrigerante 6 una conducción 12  
conduce de retorno al reactor 1, a través de la cual se  
puede devolver luego la fase orgánica 14 separada de la  
fase acuosa 13 que se ha aislado'.

En el recipiente con mecanismo de agitación de 1 -  
15 metro cúbico 1, calentado, se incorporaron 500 kg (2,68  
kilomoles) de dodecanol-1 y 20 kg de catalizador pleno  
de cromito de cobre (41% de Cu, 31% de Cr, 0,3% de Ba)'.  
El sistema de aparatos fue barrido a través de 9 con ni-  
trógeno, fue calentado con agitación, el nitrógeno fue  
20 desplazado a través de 8 con hidrógeno, se condujeron en  
circuito 200 Nm<sup>3</sup>/ho a de hidrógeno (Nm<sup>3</sup> = metros cúbicos  
en condiciones normales) por conexión del ventilador pa-  
ra gas de circuito 3 y a 150°C se comenzó a realizar a -  
través de 7 la adición dosificada de dimetilamina'. La -  
25 reacción se inició a 150°C y transcurrió de modo óptimo  
a 200 hasta 210°C, lo cual pudo reconocerse por la sepa-  
ración de agua'. La concentración de dimetilamina en el -  
gas de circuito fue ajustada a 5 hasta 7% en volumen me-  
diante dispositivos dosificadores y medidores'. Dado que  
30 en la reacción se forman pequeñas cantidades de subpro-

1 ductos gaseosos, se sacó cada hora 10% del volumen de gas  
de circuito libre ( $1 \text{ m}^3$ ) a través de 10 y se reemplazó -  
por gas de nueva aportación. La sobrepresión en el aparato  
fue de 0,2 a 0,4 bares. En la columna 2 con refrige--  
5 rante 5, montada sobre el recipiente de reacción se esta-  
bleció una primera separación entre la mezcla de amina y  
alcohol por un lado y el agua de reacción por el otro.  
En el separador 6 se separó la fase orgánica (superior)  
de la fase acuosa y se alimentó nuevamente en cir-  
10 cuito a la columna.

Después de 6 horas estaba terminada la reacción y  
se había separado 53 litros de fase acuosa. Después de  
enfriar a  $100^{\circ}\text{C}$  y de barrer con nitrógeno se separó por  
filtración del catalizador a través de un filtro de dis-  
15 cos rotatorios. En tal caso resultaron 553 kg de amina -  
bruta con un índice de amina de 44,7 (teoría 46,8). El  
alcohol había reaccionado en un 99,7%, y las aminas pri-  
marias y secundarias estaban contenidas en el producto -  
bruto en menos de 1,5%. Para la reacción se consumió só-  
20 lo 2,4% de la teoría de dimetilamina. Con el fin de sepa-  
rar la dimetildodecilamina producida con respecto de sub-  
productos de elevado punto de ebullición se aisló ésta -  
por destilación en vacío sin fraccionamiento. El rendi--  
miento de producto puro fue de 92,5%, referido al alcohol  
25 empleado, con un grado de pureza de 98%.

#### Ejemplo 2.

500 kg de dodecanol-1 fueron hechos reaccionar en el  
mismo sistema de aparatos que en el Ejemplo 1, en las --  
mismas condiciones que allí se describen. No obstante, -  
30 de modo adicional se bombeó en recirculación el producto

1 de reacción, retirándolo por la parte inferior del reci  
piente de reacción y alimentándolo de nuevo en la fase  
gaseosa del recipiente. La potencia de la bomba de recir  
culación  $P_2$  estaba ajustada de manera tal que todo el -  
5 contenido del reactor fue recirculado seis veces por ho  
ra. Como consecuencia de un mejor mezclado, el tiempo -  
de reacción pudo ser acortado a 5,2 horas. El alcohol -  
había reaccionado en un 99,8%. Después de la separación  
por destilación se obtuvo dimetildodecilamina al 98,5%  
10 con un rendimiento global de 93,5%, referido al alcohol  
empleado, y de 94,6%, referido a la dimetilamina emplea  
da.

### Ejemplo 3, (a - c)

15 Con el fin de demostrar la influencia de la concen  
tración de dimetilamina en el gas de circuito sobre el  
rendimiento de producto deseado y por consiguiente sobre  
la rentabilidad del procedimiento, se llevaron a cabo -  
los siguientes experimentos:

20 a) En un reactor con mecanismo de agitación VA de 100 -  
litros con los mismos equipos adicionales que en el sis  
tema de aparatos del Ejemplo 1 se dispusieron previamen  
te 50 kg (240 moles) de alcohol de síntesis con una dis  
tribución de cadenas como sigue: 33%  $C_{12}$ , 64%  $C_{14}$ , y 3%  
25  $C_{10}$  y  $C_{16}$ , y 2 kg de catalizador de cromito de cobre -  
(como en el Ejemplo 1). Después de barrer con nitrógeno,  
el reactor fue calentado a 160°C en el espacio de una me  
dia hora con agitación y conducción de hidrógeno en el -  
gas de circuito y luego se comenzó a añadir dimetilamina.  
La cantidad de gas de circuito fue de 12 m<sup>3</sup>/hora y la con  
30 centración de dimetilamina en el gas de circuito fue de

1 5 a 10% en volumen. 10 litros del gas de circuito fueron  
reemplazados cada hora por gas de nueva aportación. Des-  
pués de 7 horas y con una temperatura de reacción de 205  
a 210°C así como con una separación de 4,7 litros de agua  
5 estaba terminada la reacción. En la subsiguiente destila-  
ción en vacío de la amina bruta quedaron 5,2% de residuo.  
La dimetil-alcohol C<sub>10-16</sub>-amina destilada contenía toda-  
vía 0,4% de alcohol, 0,6% de aminas primarias y secunda-  
rias y 1,1% de porciones no amínicas. El rendimiento to-  
10 tal fue de 91,3% referido a alcohol y 93,4% referido a  
dimetilamina empleada.

b) Las cantidades y el modo de trabajo correspondían a -  
los del ejemplo mencionado bajo a), con la diferencia de  
que la concentración de dimetilamina en el circuito fue  
15 de 15 a 20% en volumen. Después de aproximadamente 8 ho-  
ras y de haberse formado 5,4 litros de agua estaba termi-  
nada la reacción. Tras el tratamiento quedaron en el --  
reactor 12,4% de residuo. El rendimiento de dimetil-al-  
cohol-C<sub>10-16</sub>-amina al 97,5% fue de 83,5% referido al al-  
cohol y de 80,7% referido a la dimetilamina empleada.

20 c) Las cantidades y el modo de trabajo correspondían a -  
los del Ejemplo b), con la diferencia de que la concentra-  
ción de dimetilamina en el gas de circuito había sido a-  
justada a 35 hasta 40% en volumen. Después de 7,5 horas  
25 estaba terminada la reacción, y se habían separado 6,4  
litros de agua. El rendimiento total de dimetil-alcohol-  
C<sub>10-16</sub>-amina al 98% era sólo de 73,8% referido a alcohol,  
y sólo de 68,5% referido a dimetilamina empleada.

30 Los rendimientos decrecientes en los Ejemplos 3a) -  
hasta c) han de ser atribuidos a autocondensación del al

1 dehidro formado de modo intermedio. Con concentración cre-  
ciente de dimetilamina en el gas de circuito aumentan las  
pérdidas de dimetilamina en el agua de reacción.

Ejemplo 4 (a - e)

5 Con el fin de ensayar la influencia del hidrógeno -  
para el mecanismo del procedimiento, se llevaron a cabo  
las siguientes series de experimentos:

10 En un sistema de aparatos de laboratorio, consisten-  
te en un matraz con agitación de 1 litro con refrigeran-  
te regulado termostáticamente, condensador conectado y -  
separador para efectuar la separación del agua de reacción,  
se dispusieron previamente 1 mol de dodecanol-1 y 4% de  
catalizador de cromito de cobre (igual que en el Ejemplo  
1). El agitador fue conectado y la mezcla que se encon-  
15 traba en el matraz fue calentada a 100°C al tiempo que -  
se hacía pasar nitrógeno a su través. Desde botellas de  
acero se condujeron a través de conducciones capilares y  
un contador de gas seco diferentes mezclas de hidrógeno,  
dimetilamina y nitrógeno a través del producto de reacción,  
20 pasando por refrigerantes, a la conducción de retirada.  
La cantidad de la mezcla gaseosa fue mantenida constante  
en 100 litros y en el matraz se ajustó una temperatura -  
de reacción de 210°C. Los resultados con diferentes com-  
posiciones del gas pueden ser deducidos de la siguiente  
25 tabla:

30



Experimento	Composición del gas		Tiempo de reacción horas	Índice de aminas	Aminas primarias + secundarias (% en peso)	Residuo de destilación (%)
	H <sub>2</sub> (l)	DMA* (l)				
4. a)	105	5	6,5	44,1	1,5	5,1
4. b)	95	5	7,5	43,8	1,5	6,2
4. c)	75	5	7,7	43,4	1,5	7,3
4. d)	55	5	8 -	39,5	1,5	17,8
4. e)	85	5	7,5	43,1	1,5	7,6

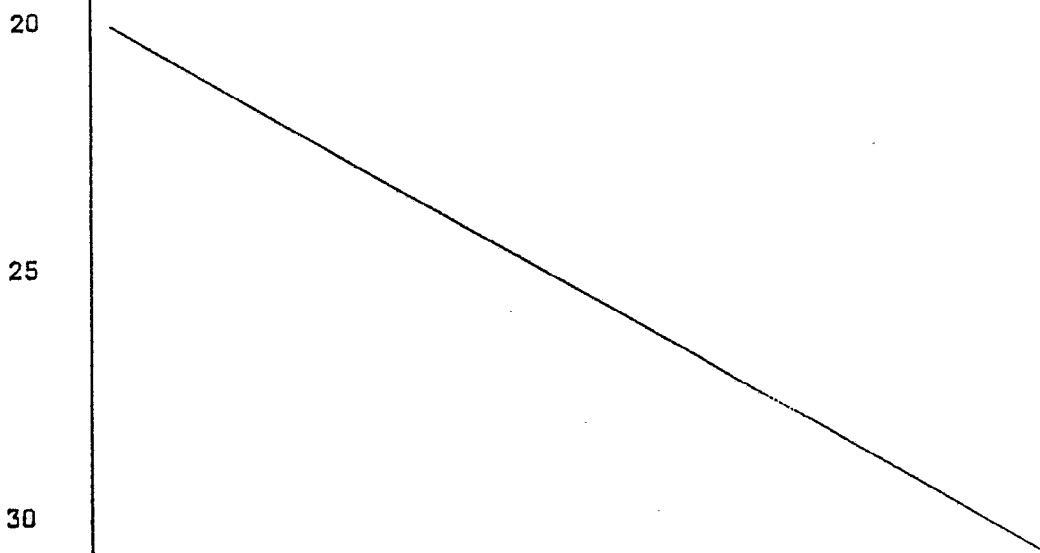
(\*) DMA = dimetilamina.

1 De esta tabla puede deducirse que sólo se puede reem-  
plazar de 30 a 40% del hidrógeno por gases inertes (por  
ejemplo nitrógeno)'.  
5

Ejemplo 5.

Con el fin de experimentar la influencia de diferen-  
tes catalizadores para el procedimiento, se llevaron a -  
cabo las siguientes series de ensayos:

En el sistema de aparatos de laboratorio descrito -  
en el Ejemplo 4 se dispusieron previamente 300 g (1,43  
10 moles) de alcohol de síntesis con la distribución de ca-  
denas como sigue: 33% C<sub>12</sub>, 64% C<sub>14</sub> y 3% C<sub>10</sub> y C<sub>16</sub>, así -  
como 15 g del catalizador oportuno para cada caso. Con -  
agitación se condujeron a través de la mezcla, a 208 has-  
ta 210°C, 110 litros por hora de una mezcla gaseosa con-  
15 sistente en 90 a 95% en volumen de hidrógeno y 5 a 10%  
en volumen de dimetilamina, y se separó por condensación  
el agua de reacción formada. Los resultados con diferen-  
tes catalizadores, en condiciones de reacción por los de  
más iguales, están recopilados en la siguiente tabla:



Tipo de catalizador	Tiempo de reacción (horas)	Aminas terciarias, % en equivalentes	Alcohol % en peso	Residuos de destilación (% en peso)	Indice de aminas
Cromito de cobre Nº 1	6	99,8	0,5	4,8	41,0
Cromito de cobre Nº 2	6,5	99,7	0,5	5,6	40,4
Cromito de cobre Nº 3	8 -	98,6	0,9	11,5	39,0
Cromito de cobre Nº 4	7 -	99,3	0,5	5,3	40,8
Cromito de cobre Nº 5	7 -	99,9	0,5	8,3	39,3
Níquel Raney	5,5	76,6	0,5	41,7	28,5
45% en peso de cobalto sobre tierra de infusorios	6 -	93,4	0,5	15,8	37,8

1 Especificación de los catalizadores de cromito de cobre

Catalizador	Cobre (%)	Cromo (%)	Bario (%)
Nr. 1	40,5	31 -	0,3
Nr. 2	31,6	33,4	0,4
5 Nr. 3	30,3	30,5	9,1
Nr. 4	35,2	30,0	8,2
Nr. 5	41 -	30 -	---

Por lo tanto, mientras que con diferentes catalizadores de cromito de cobre se obtienen resultados muy similares, con níquel Raney los resultados son totalmente diferentes - a saber, resultan 40 a 50% de subproductos y cantidades mayores de aminas primarias y secundarias. Los catalizadores de cobalto se asemejan a los catalizadores de cromito de cobre, pero proporcionan un rendimiento algo peor en lo que se refiere a la formación de aminas terciarias y en cuanto al rendimiento de la destilación.

Ejemplo 6.

En un recipiente de reacción de 100 litros como en el Ejemplo 3 se dispusieron previamente 50 kg de alcohol isotridecílico (una mezcla de alcoholes C<sub>13</sub> ramificados de la oxosíntesis de olefinas C<sub>12</sub>) con el índice OH 281 así como 1,5 kg de catalizador de cromito de cobre como en el Ejemplo 1, y se calentaron rápidamente al mismo tiempo que se agitaba y hacía pasar gas de circuito con hidrógeno. La cantidad de gas de circuito fue de 18 Nm<sup>3</sup>/hora y la concentración de dimetilamina en el gas de circuito fue de 5 a 6% en volumen; se reemplazó 10% por hora del volumen de gas de circuito por gas de nueva aportación. Una hora después del comienzo del calentamiento

1 se había alcanzado una temperatura de reacción de 210°C  
y 6 horas después de ello había terminado la reacción.  
Se habían separado 4,7 litros de agua con contenido de  
aminas. Junto con un grado de conversión de 99,5% el --  
5 rendimiento de dimetilisotridecilamina, referido a al-  
cohol, fue de 92,5% con un grado de pureza de 98,5%.

#### Ejemplo 7

Análogamente al Ejemplo 5 se hicieron reaccionar -  
con dimetilamina 50 kg de alcohol isooctílico (una mez-  
10 cla de alcoholes C<sub>8</sub> ramificados procedentes de la oxo-  
síntesis de heptenos puros pasando por co-dimerización  
de buteno y propileno) en presencia de un catalizador de  
cromito de cobre del Ejemplo 1. A causa del bajo punto -  
de ebullición del iso-octanol (180-185°C) se trabajó bajo  
15 presión ligeramente elevada (3 a 4 bares). La temperatura  
de reacción fue de 195 a 200°C, la cantidad del gas de  
circuito fue de 20 Nm<sup>3</sup>/hora y la concentración de dimetil-  
amina en el gas de circuito fue de 6 a 8% en volumen. El  
producto y el agua fueron retirados de la columna a tra-  
20 vés de un ramal lateral, fueron separados en un aparato  
separador, y la fase orgánica fue recogida nuevamente en  
el recipiente de reacción. Después de 8 horas estaba ter-  
minada la reacción, en la cual se habían separado 7,8 li-  
tros de agua con contenido de aminas.

25 La dimetil-isooctilamina se formó con un rendimiento  
total de 91,8% referido al alcohol, y estaba constituida  
por amina terciaria en un 98,5% en equivalentes.

#### Ejemplo 8

Análogamente al Ejemplo 5 se hicieron reaccionar con  
30 dimetilamina 50 kg de ocanol (alcohol oleílico con un ín-

1 dice de yodo de 92) con 2 kg de catalizador del Ejemplo  
 1. La temperatura de reacción fue de 210°C, la cantidad  
 de gas de circuito fue de 14 Nm<sup>3</sup>/hora y la concentración  
 de amina en el gas de circuito fue de 4 a 6% en volumen;  
 5 se reemplazó 10% por hora del volumen del gas de circui-  
 to mediante gas de nueva aportación. Tras 5,5 horas esta  
 ba terminada la reacción.; se habían separado 3 litros -  
 de agua. Por destilación se obtuvo la dimetiloleilamina  
 pura con 93,4% de rendimiento. El análisis indicó:

10	Alcohol olefílico:	0,5% en peso
	Amina terciaria:	99 % en equivalentes
	Porciones no amínicas	0,1% en peso
	Índice de yodo	83

#### Ejemplo 9

15 A partir de estenol (alcoholes C<sub>18</sub> hasta C<sub>24</sub> con la  
 composición C<sub>18</sub> = 10%, C<sub>20</sub> = 55 a 60%, C<sub>22</sub> = 25 a 30%,  
 C<sub>24</sub> = 0 a 5% con el índice de OH 200) se obtiene con el  
 mismo modo de trabajo que en el Ejemplo 8 en 4,5 horas  
 dimetil-alcohol C<sub>18-24</sub> amina con un rendimiento de 92,3%  
 20 y un grado de pureza de 98%.

#### Ejemplo 10

En un aparato de laboratorio tal como se describe en  
 el Ejemplo 4 se dispusieron previamente 500 g de metildi-  
 decilamina y 15 g de catalizador como en el Ejemplo 1. -  
 25 Complementariamente al aparato descrito en el Ejemplo 4,  
 el matraz de reacción estaba conectado a través de una -  
 conducción para producto con una bomba dosificadora, de  
 modo que existía la posibilidad de añadir durante la --  
 reacción cantidades definidas de producto a intervalos -  
 30 de tiempo definidos.

1 El matraz fue barrido con nitrógeno, el contenido -  
fue calentado a 210°C con agitación y se hizo pasar a su  
través una mezcla de 100 litros de hidrógeno y 5 litros  
de monometilamina/hora. A través de la bomba dosificado-  
5 ra se añadieron dosificadamente de modo continuo 60 g --  
por hora de decanol-1.

El análisis de muestras tomadas cada hora indicó que  
la mezcla permaneció inalterada en cuanto a su composi-  
ción; a saber, estaban contenidos en ella 85% en equiva-  
10 lentes de metildidecilamina y aproximadamente 15% en e-  
quivalentes de metildecilamina, mientras que el alcohol  
había reaccionado de modo prácticamente total. Después de  
5 horas y tras añadir adicionalmente 2 moles de decanol-1  
se habían separado 32,8 ml de agua. Con el fin de hacer  
15 reaccionar totalmente la metildecilamina secundaria for-  
mada de modo intermedio, se interrumpió la introducción  
de metilamina y se añadió dosificadamente la cantidad cal-  
culada de decanol-1 bajo hidrógeno puro. Después de 7 ho-  
ras en total, la reacción estaba terminada; se habían se-  
20 parado en total 35,5 ml de agua. La amina bruta fue des-  
tilada, quedando remanente 6,1% de residuo. El rendimien-  
to total de metildidecilamina, referido al alcohol emplea-  
do, fue de 92,4% con un grado de pureza del producto de  
98%.

25 Ejemplo 11.

De modo análogo al Ejemplo 10, se hizo reaccionar al  
alcohol estearílico con monometilamina para formar metildies-  
tearilamina. Adicionalmente, el gas de reacción, consis-  
tente en 100 litros de hidrógeno y 5 litros de monometila-  
30 mina, fue conducido en circuitos a través de una bomba -

1 para gas y durante la reacción se repuso dosificadamente  
de modo continuo la amina consumida a través de un reci  
5 piente de mercurio sumergido. La presión en el aparato  
fue mantenida constante. Después de añadir de modo con-  
tinuo 2 moles de alcohol estearílico (90 g/hora) en el  
espacio de 6 horas se interrumpió la adición de amina.  
Se habían separado 33,8 ml de agua. La reacción fue lle  
vada a término por adición de la cantidad calculada de  
10 alcohol estearílico. Después de la destilación del pro-  
ducto bruto quedaron como residuo 4,1% de subproductos  
con mayor grado de condensación. El rendimiento de me-  
tildiestearilamina fue de 92,4% con un grado de pureza  
del producto de 98,5%.

#### Ejemplo 12

15 En un sistema de aparatos de laboratorio como se -  
describe en el Ejemplo 10 se dispusieron previamente 400  
g de dimetildodecilamina y 15 g del catalizador del Ejem  
plo 1. El sistema de aparatos fue barrido con nitrógeno,  
el contenido fue calentado con agitación, se hizo pasar  
20 una mezcla de 10 litros de dimetilamina y 180 litros de  
hidrógeno por hora, y a 210°C se comenzó a añadir dosifi  
cadamente 50 g/hora de aldehído laurílico (al 96%) a tra  
vés de una microbomba dosificadora. La adición continua  
de aldehído correspondía a una separación constante de -  
25 agua de 4,7 ml/hora. El análisis de muestras tomadas ca-  
da hora indicó que también permaneció inalterado el índi  
ce de amina con un valor de 44 a 44,5. Tras añadir dosifi-  
cadamente 369 g (2 moles) de aldehído laurílico en apro  
ximadamente 7 horas se interrumpió la reacción. El produc  
30 to de reacción coloreado de amarillo con un índice de ami

1 na de 44,4 tenía, según el análisis, la siguiente compo  
sición:

5 Amina terciaria > 99% en peso  
Aldehido laurílico 0,1% en peso  
Dodecanol-1 < 0,5% en peso

10 Además de ello se había formado 8,3% en peso de sub  
productos con mayor grado de condensación. Después de la  
destilación se obtuvo una dimetildodecilamina al 99% con  
un índice de amina de 46,1 (teórico 46,9), con un rendi  
miento de 88,5%.

Una carga de reacción paralela con dodecanol-1 en  
lugar del aldehido transcurrió de un modo análogo. En -  
este último caso el rendimiento de dimetildodecilamina  
fue de 92%.

15 Ejemplo 13: (comparación con respecto al Ejemplo  
12)

20 La reacción de aldehido laurílico con dimetilamina  
se llevó a cabo en el mismo sistema de aparatos que en  
el Ejemplo 10, sólo con la diferencia de que el aldehi  
do no fue añadido dosificadamente de modo gradual, sino  
que fue introducido de una sola vez. Tras barrer el sis  
tema de aparatos con nitrógeno se calentó a 210°C con -  
agitación e introducción de 180 litros/hora de hidrógeno,  
y a esta temperatura se comenzó a añadir dosificadamente  
25 10 litros/hora de dimetilamina. Después de un tiempo de  
trabajo de 6 horas, con simultánea separación de 35 ml  
de agua, estaba terminada la reacción. El producto de -  
reacción coloreado de pardo oscuro, con un índice de ami  
na de 33,2 dió en la destilación 59% de residuo. El ren  
dimiento de dimetildodecilamina fue sólo de 37%.

30

1                    Ejemplo 14

5                    En un sistema de aparatos de laboratorio del tipo descrito en el Ejemplo 4 se dispusieron previamente 300 g (1,6 moles) de dodecanol y 12 g de un catalizador de cobalto (45% de cobalto sobre tierra de infusorios). - La mezcla que se encontraba en el matraz fue calentada a 100°C al mismo tiempo que se agitaba y había pasar - nitrógeno, el nitrógeno fue desplazado por el hidrógeno y se comenzó a añadir dimetilamina a una temperatura inferior de 195°C. La cantidad de gas conducida por hora a través del producto de reacción fue de 100 litros de hidrógeno y de 5 litros de dimetilamina, la temperatura de reacción fue de 195 a 196°C. Después de un tiempo de reacción de 8 horas y tras haberse separado 27,5 ml de agua, se interrumpió la reacción y se separó por filtración del catalizador. Después de la destilación se obtuvo dimetildodecilamina con un grado de pureza de - 94,7%; el contenido de alcohol residual fue inferior a - 0,1%.

20                    Ejemplo 15

25                    En un aparato de laboratorio como se describe en el Ejemplo 10 se dispusieron previamente en el matraz de vidrio de 2 litros 400 g de metil-n-butyl-n-decilamina con un índice de amina de 44,8 así como 15 g de catalizador del tipo descrito en el Ejemplo 1. Después de barrer el aparato con nitrógeno y de calentar a 210°C con agitación se condujo a través del producto una mezcla a base de - 100 litros por hora de hidrógeno (procedente de un tubo bomba) y 10 litros de metil-n-butylamina (a través de un evaporador), y se condujo luego a través de un refrige-

30

1 rante regulado termostáticamente (a 60°C) a la conducción  
de retirada; al mismo tiempo se comenzó a añadir conti-  
nuamente 60 g/hora de decanol a través de una bomba do-  
sificadora. La adición correspondió a una separación -  
5 constante de agua de 5,6 ml/hora. El análisis de las --  
muestras tomadas cada hora indicó que el índice de amina  
(42,6) había permanecido casi inalterado. Después de --  
aproximadamente 6 horas se interrumpió la adición de al-  
cohol, la mezcla gaseosa fue reemplazada por nitrógeno  
10 y se enfrió a 100°C; en total se habían separado 34,5 ml  
de agua. La amina bruta fue separada por filtración del  
catalizador y fue destilada, quedando 5,2% en peso de re-  
siduo. El rendimiento total de metil-n-butil-n-decilami-  
na fue de 93,1% con un grado de pureza de 97,5%.

15

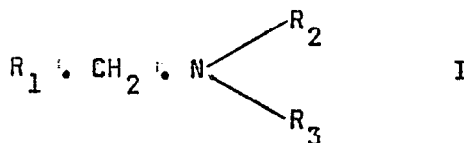
### REIVINDICACIONES

20

Los puntos de invención propia y nueva, que se pre-  
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente  
de Invención en España, por VEINTE años, son los que se  
recogen en las reivindicaciones siguientes:

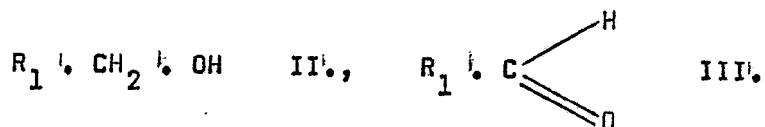
25

1ª.- Procedimiento para la preparación de aminas ali-  
fáticas terciarias de la fórmula general

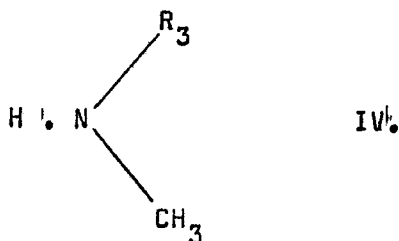


30

1 en donde  $R_1$  significa un radical alifático de cadena -  
 2 recta o ramificada, saturado o insaturado con 7 a 23 á-  
 3 tomos de carbono;  $R_2 = R_1$  ó  $CH_3$ ; y  $R_3 = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$   
 4 ó  $C_4H_9$ , por reacción de alcoholes o aldehidos alifáticos  
 5 de las fórmulas generales



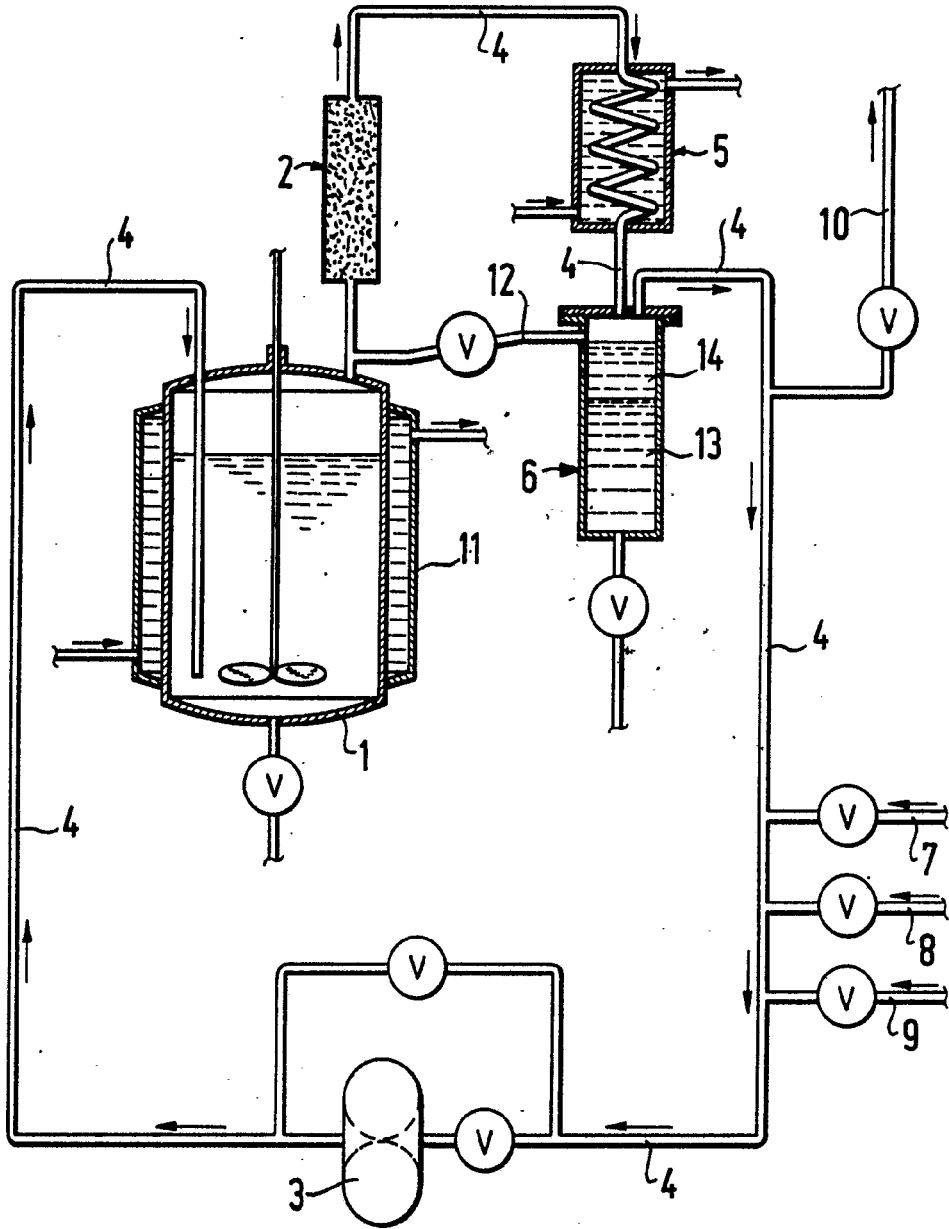
10 en donde  $R_1$  tiene los mismos significados que en la fórmu-  
 11 mula I, con aminas primarias o secundarias de la fórmu-  
 12 la general



15 en donde  $R_3$  es hidrógeno o tiene los mismos significados  
 16 que en la fórmula I, en presencia de catalizadores de -  
 17 hidrogenación-deshidrogenación a presiones hasta de 5 -  
 18 atmósferas manométricas, preferiblemente en el margen -  
 19 de la presión atmosférica, y a temperaturas de 160 hasta  
 20 230°C, caracterizado porque el aldehido o alcohol líqui-  
 21 do de la fórmula II ó III se hace reaccionar, en presen-  
 22 cia de catalizadores de cobalto y/o de óxido de cromo y  
 23 cobre, con una mezcla gaseosa de hidrógeno y una amina  
 24 de la fórmula general IV, ascendiendo la porción amíni-  
 25 ca de las mezclas gaseosas a 1 hasta 20% en volumen, --  
 26 preferiblemente a 3 hasta 10% en volumen, el agua forma-  
 27 da durante la reacción se elimina del gas de salida y  
 28 se devuelve el gas de salida de modo continuo nuevamen-  
 29 te al alcohol o aldehido líquido.  
 30

*pe*





Alberto de Elcano  
Ingeniero