

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial

10 JUL. 1978



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria a. Junta.

11	NUMERO	471850	12	AI
21				
22	FECHA DE PRESENTACION			
	19-Julio-1.978			

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
9196/77	25-7-77	Suiza
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	60 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AMINAS ALIFATICAS SECUNDARIAS"		
71 SOLICITANTE (S)		
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT		(HOE 77/F 905)
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
D-6230 Frankfurt/Main 80, República Federal Alemana		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Heinz Müller y Adolf Becker.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.-69.016)

1 Aminas alifáticas secundarias, especialmente
las llamadas aminas grasas con cadenas largas de carbono,
se preparan actualmente en procesos a escala industrial
esencialmente según dos modos de procedimiento fundamen-
5 tales en múltiples variaciones, a saber mediante la hidro-
genación de correspondientes nitrilos o mediante la llama-
da aminólisis o amonólisis, es decir la reacción de alco-
holes grasos con amoníaco o aminas primarias en presen-
cia de hidrógeno.

10 La hidrogenación de nitrilos alifáticos de ca-
dena larga para formar correspondientes aminas secundarias
es conocida desde hace mucho tiempo. Se efectúa a escala
industrial con presiones desde medias hasta altas de aprox-
ximadamente 20 hasta aproximadamente 300 bares y a tempe-
15 raturas elevadas de aproximadamente 130 hasta 260°C, ha-
biéndose desarrollado procedimientos tanto de dos etapas
como también de una etapa. Como catalizadores de hidro-
genación sirven los más diversos catalizadores y sistemas
de catalizadores a base de níquel, cobalto, cromita de co-
20 bre, que pueden estar impurificadas eventualmente además
con otros metales y se utilizan frecuentemente en forma
de catalizadores de lecho fijo. Tales procedimientos pa-
ra la preparación de aminas secundarias a partir de nitrilo
son conocidos por ejemplo a partir de la memoria de
25 patente alemana 963.518, de la memoria de patente alemana

1 1.280.243, de la memoria de patente alemana 1.941.290, de
la memoria de patente de los Estados Unidos 2.781.399, de
la memoria de patente de los Estados Unidos 2.784.232 y
de la memoria de patente de Gran Bretaña 836.364.

5 Junto a esto la reacción de alcoholes grasos
con amoníaco adquiere una importancia creciente para pro-
cesos técnicos. Uno de tales procedimientos es conocido
especialmente a partir de la DT-AS 22 55 701. Según ésta
10 alcoholes grasos de cadena larga pueden ser transformados
a temperaturas de 120 hasta 250°C con amoníaco en presen-
cia de hidrógeno con ayuda de catalizadores de hidrogena-
ción-deshidrogenación a presión atmosférica en las aminas
secundarias correspondientes.

15 Además, a partir de la DT-AS 1.219.493 es cono-
cido un procedimiento, según el cual aminas terciarias
con 5 hasta 26 átomos de carbono en cada uno de los gru-
pos alifáticos se preparan a partir de mezclas de los co-
rrespondientes alcoholes alifáticos con nitrilos corres-
pondientes, conduciéndose hidrógeno a través de las sus-
20 tancias de partida presentes en fase líquida a temperatu-
ras comprendidas entre 160 y 280°C y a una presión com-
prendida entre 7 y 14 bares en presencia de catalizadores
de hidrogenación. El vapor de agua o el amoníaco, forma-
dos durante la reacción se retiran de la reacción por me-
25 dio del hidrógeno hecho pasar en exceso. Aminas primarias

1 y secundarias pueden obtenerse como productos secundarios,
en estas condiciones, prácticamente sólo en cantidades
insignificantes.

5 A partir de la DT-AS 15 45 317 es conocido fi-
nalmente un procedimiento en el que alcoholes y nitrilos
se hacen reaccionar en presencia de fluoruro de hidróge-
no anhidro para formar amidas y estas amidas se hidroliz-
zan a continuación en presencia de agentes de hidrólisis
para formar mezclas de ácidos carboxílicos y aminas. Pa-
10 ra una preparación a escala industrial de aminas grasas
este procedimiento apenas entra en consideración aunque
sólo sea debido al complicado aislamiento de la amina pu-
ra a partir de la mezcla de hidrólisis.

15 Aminas secundarias con cadenas largas de carbo-
no poseen un elevado interés técnico especialmente en lo
que se refiere a su transformación ulterior para formar
las correspondientes sales de amonio cuaternario y a su
utilización como agentes plastificantes para géneros tex-
tiles. Por otra parte su preparación según los diferen-
20 tes procedimientos tropieza siempre con dificultades es-
peciales, ya que en la cadena de reacción de amina prima-
ria - amina secundaria - amina terciaria se hace posible
de manera relativamente fácil obtener la etapa inicial o
final, pero es esencialmente más difícil obtener en ren-
25 dimientos elevados la etapa intermedia, a saber la amina

1 secundaria. Sin embargo, existía una necesidad de utilizar la reacción técnicamente interesante de alcoholes grasos con nitrilos grasos también para la preparación de aminas grasas secundarias.

5 Se ha hallado ahora que esto se hace posible con un procedimiento para la preparación de aminas alifáticas secundarias a partir de nitrilos alifáticos y alcoholes alifáticos en fase líquida haciendo pasar hidrógeno en presencia de catalizadores de hidrogenación-deshidrogenación a temperaturas elevadas y con evacuación del --
10 agua de reacción, que se caracteriza porque a temperaturas de 120 hasta 260°C, en condiciones prácticamente exentas de presión, alcoholes alifáticos de la fórmula



15 en que R_1 significa un radical alcoholo, alquenoilo o hidrocarbonado varias veces insaturado etilénicamente, con 8 hasta 26 átomos de carbono, de cadena recta o ramificado, pero ramificado a lo sumo una vez en posición α o un radical alcoxi-alcoholo de la fórmula $R_2(OX)_m$ con un
20 peso molecular de por lo menos 130, en que R_2 puede ser un radical alcoholo, alquenoilo o un radical hidrocarbonado varias veces insaturado etilénicamente, con 1 hasta 26 átomos de carbono, de cadena recta o ramificado, X puede ser un radical $-CH_2CH_2-$, $-CH(CH_3)-CH_2-$ o $-CH_2-CH(CH_3)-$ y
25 m puede ser un número entero o fraccionario entre 1 y 20,

1 y dentro de m pueden presentarse también combinaciones de los radicales X,

o mezclas de tales alcoholes, se ponen en contacto íntimo con nitrilos alifáticos de la fórmula



en que R_3 significa un radical alcoholilo, alquenoilo o hidrocarbonado varias veces insaturado etilénicamente, con 8 hasta 26 átomos de carbono de cadena recta o ramificado,

o el radical de un éster-nitrilo de la fórmula $R_4-(OX)_n-$
10 $-O(CH_2)_p-$ con un peso molecular de por lo menos 130, en que R_4 significa un radical alcoholilo, alquenoilo o hidrocarbonado varias veces insaturado etilénicamente, con 1 hasta 26 átomos de carbono, de cadena recta o ramificado,

X significa un radical con el significado mencionado anteriormente, n significa un número entero o fraccionario
15 comprendido entre 1 y 20 o cero, y p puede ser 1 ó 3, pudiendo estar presentes dentro de n asimismo combinaciones de los radicales X,

o con mezclas de tales nitrilos en una proporción molar
20 de alcohol; nitrilo de 90 : 10 hasta 10 : 90 con por lo menos 2 moles de hidrógeno por cada mol de nitrilo, manteniéndose durante todo el tiempo de reacción una concentración de amoníaco de 3 hasta 75% en volumen en el gas de reacción.

25 Como sustancias de partida para el procedimiento

1 to según la invención hay que mencionar, por una parte,
alcoholes alifáticos de la fórmula



5 en la que R_1 representa un radical alcohilo o un radical
hidrocarbonado, una o varias veces insaturado etilénica-
mente, el cual posee en total 8 hasta 26 átomos de carbono.
Tales alcoholes pueden tener en la cadena una o varias
ramificaciones de cadena en forma de átomos de carbono
secundarios o terciarios, pero poseen en la posición
10 α con respecto al grupo OH a lo sumo una ramificación,
es decir se trata de alcoholes primarios o secundarios.
Se mencionarán, sólo a modo de ejemplos alcohol n-octílico,
2-etilhexanol, alcohol isooctílico, alcohol isononílico,
alcohol laurílico, alcohol isotridecílico, alcohol oleílico,
15 alcohol cetílico y alcohol estearílico. Además son adecuados
alcoholes o mezclas de alcoholes, que resultan en la hidrogenación
de ácidos grasos naturales o de ésteres de ácidos grasos,
tales como por ejemplo alcoholes grasos de sebo o alcoholes
grasos de palmiste. A éstos pertenecen también los alcoholes
20 insaturados desde una hasta varias veces, que resultan en la
hidrogenación de ésteres de ácidos grasos varias veces insaturados
de ácidos grasos de aceite de colza y de aceite de bacalao.
Se mencionarán además también los económicos alcoholes primarios
25 con hasta 24 átomos de carbono, obtenidos mediante la

1 reacción por adición de etileno según el proceso de Ziegler.

5 / También alcoholes, más o menos ramificados, tales como se preparan mediante oxosíntesis a partir de olefinas de cadena recta o ramificadas, insaturadas en posición intermedia o final, o el alcohol isooctadecílico obtenible a partir de isononilaldehído pueden hallar empleo como alcoholes de partida. Como alcoholes secundarios entran en consideración por ejemplo los que son obtenibles según los procedimientos conocidos de la oxidación directa de parafinas de cadena recta y ramificadas en presencia de ácido bórico. Los alcoholes de partida pueden presentarse en forma de mezclas cualesquiera. Son preferidos alcoholes primarios de cadena recta y ramificados, 10 que pueden estar saturados o insaturados, con 1 hasta 2 enlaces dobles etilénicos y que tienen 14 hasta 22, especialmente 16 hasta 18 átomos de carbono.

15 Como alcoholes de partida en el procedimiento según la invención son adecuados también éter-alcoholes, tal como resultan mediante oxietilación y/o oxipropilación de alcoholes primarios y secundarios. En estos éter-alcoholes el radical R_1 adopta el significado de $R_2(OX)_m$. En este caso las unidades X pueden ser unidades derivadas exclusivamente de óxido de etileno o de óxido de propileno, 20 o pueden ser también mezclas de tales unidades, a sa-

1 ber en distribución estadística o en forma de bloques. m
significa el grado medio de oxialcoholación. Por ello m
puede ser tanto un número entero como también fracciona-
5 rio, que para el componente de alcohol de partida del pro-
cedimiento según la invención está entre 1 y 20, preferen-
tamente entre 1 y 8, y especialmente entre 1 y 3. R_2 pue-
de ser un radical alcoholo, alquénilo o hidrocarbonado,
varias veces insaturado etilénicamente, con 1 hasta 26,
preferentemente con 8 hasta 22 átomos de carbono, de ca-
10 dena recta o ramificado, pero con la condición de que el
peso molecular de todo el radical $R_2(OX)_m$ ha de ser por
lo menos de 130, ya que sólo tales radicales producen en
las condiciones de reacción del procedimiento según la in-
vención una presión de vapor suficientemente baja del al-
15 cohol que impide que el alcohol de partida sea retirado
con el agua de reacción desde el proceso. Los menciona-
dos éter-alcoholes etéreos pueden utilizarse también en
mezcla con los alcoholes de cadena recta o ramificados,
saturados o insaturados, primarios o secundarios mencio-
20 nados anteriormente.

El segundo componente de reacción en el proce-
dimiento según la invención son nitrilos de la fórmula



25 en los que el radical R_3 puede representar igualmente un
radical alcoholo o un radical hidrocarbonado, una o va-

1 rias veces insaturado etilénicamente, pudiendo estar sin
embargo aquí, a diferencia de los alcoholes de partida,
un átomo de carbono terciario también en posición α .
Por lo demás en lo que se refiere a las ramificaciones de
5 cadena en R_3 vale lo mismo que se dijo para los radicales
 R_1 de los alcoholes de partida. Estos radicales R_3 tie-
nen 8 hasta 20 átomos de carbono. Son preferidos nitrí-
los saturados de cadena recta o ramificados o los que tie-
nen hasta 3 enlaces dobles etilénicos, que tienen 14 has-
10 ta 22, especialmente 16 hasta 18, átomos de carbono. Tam-
bién los nitrilos de partida pueden utilizarse en forma
de cualesquiera mezclas en los límites mencionados.

La preparación de los nitrilos, necesarios como
componentes de partida en el procedimiento según la inven-
15 ción, se efectúa según procedimientos conocidos a partir
de los ácidos carboxílicos de cadenas iguales mediante
reacción con amoníaco en condiciones deshidratantes. Ade-
más, tales nitrilos son obtenibles mediante la llamada
amonoxidación de hidrocarburos o mediante la nitrilación
20 de alcoholes con amoníaco, que se efectúa preferentemente
con ayuda de catalizadores de hierro.

Como nitrilos de partida son adecuados también
éter-nitrilos, adaptando el radical R_3 entonces el signifi-
cado de $R_4-(OX)_n-O(CH_2)_p-$, en el que R_4 puede ser un ra-
25 dical alcohilo, alquénilo o hidrocarbonado, varias veces

1 insaturado etilénicamente, con 1 hasta 26 átomos de car-
bono, preferentemente con 8 hasta 22 átomos de carbono,
de cadena recta o ramificado. (OX) son también aquí uni-
5 dades que resultan mediante oxialcoholación con óxido de
etileno y/o óxido de propileno y las cuales, a su vez, si
están representados ambos radicales oxialcoholato, pueden
presentarse distribuidos estadísticamente o a la manera
de copolímeros por bloques. El grado de oxialcoholación
n puede adoptar los mismos valores que m en los éter-al-
10 coholes de partida, pero puede hacerse también cero en
los éter-nitrilos. El índice p puede ser finalmente 1 ó
3. También para los éter-nitrilos vale la condición de
que el radical global $R_4-(OX)_n-O(CH_2)_p-$ ha de tener por
lo menos el peso molecular de 130.

15 Los mencionados éternitrilos pueden prepararse
según procedimientos conocidos, por ejemplo aquéllos en
los que $p = 1$, pueden obtenerse mediante reacción de clor-
ometiléteres con cianuro de cobre, pudiendo obtenerse
los correspondientes clorometiléteres a su vez mediante
20 reacción de alcoholes o de alcoholes oxialcoholados con
formaldehído y HCl. Éternitrilos, en los que el índice
p es = 3, se pueden obtener a través de los correspondien-
tes éteralcoholes, que pueden prepararse a su vez mediante
reacción de alcoholes o de alcoholes oxialcoholados con
25 oxetano 1,3-óxido de propileno.

1 También los nitrilos y/o éternitrilos utiliza-
bles dentro de los límites mencionados precedentemente
pueden presentarse en forma de mezclas.

5 Los alcoholes de partida y los nitrilos de par-
tida se presentan en fase líquida durante la reacción.

La reacción en el marco del procedimiento según
la invención se efectúa en condiciones carentes de pre-
sión, es decir prácticamente a presión normal. Pequeños
aumentos de presión a aproximadamente 0,5 hasta 1 bares
10 de sobrepresión, que resultan por ejemplo de resistencias
de las conducciones y también de la superación del nivel
de líquido como consecuencia de la introducción de los
gases, se atribuyen aquí también al margen prácticamente
sin presión tal como una pequeña depresión, que pueda re-
sultar por ejemplo debido a una pequeña diferencia de pre-
15 siones de la bomba de circulación de gas en el lado de
aspiración del sistema de aparatos.

La temperatura durante la reacción según el pro-
cedimiento conforme a la invención ha de estar entre apro-
ximadamente 120 y aproximadamente 260°C, preferentemente
20 se trabaja en un margen de temperaturas comprendido entre
aproximadamente 180 y aproximadamente 260°C para lograr
velocidades de reacción económicas. Sin embargo, también
en el último margen, a temperaturas a partir de 120°C que
25 están por debajo de éstas, que han de recorrerse eventual-

1 mente de manera conscientemente lenta, tiene lugar ya una
reacción apreciable para formar las aminas secundarias
deseadas.

5 Como catalizadores se necesitan para el proce-
dimiento según la invención los catalizadores que posean
al mismo tiempo una función de hidrogenación y una de des-
hidrogenación. Estos son preferentemente catalizadores
de níquel, que pueden presentarse tanto en forma de los
10 tipos activos de níquel Raney como también en forma de
grano o de polvo con o sin material de soporte. Son ade-
cuados además los correspondientes catalizadores de cobal-
to o catalizadores mixtos de níquel y cobalto o de níquel,
cobalto y cobre, además también catalizadores de cromita
de cobre, que pueden estar provistos eventualmente con
15 adiciones de óxido de cobre, de metales alcalinos o de me-
tales alcalinotérreos, tales como especialmente bario. Es-
pecialmente adecuados para el proceso según la invención
son los catalizadores de níquel y cobalto de los más di-
ferentes tipos con y sin adiciones de otros metales así
20 como con soportes y activadores. Como adiciones y sopor-
tes se mencionarán manganeso, óxido de hierro, óxido de
zinc, silicatos de aluminio, óxido de aluminio así como
 SiO_2 en forma de tierra de infusorios e como producto de
síntesis expandido. Los catalizadores de níquel merecen
25 la primacía.

1 Son menos adecuados catalizadores puros de me-
tales nobles a base de paladio y platino, que sin embargo
pueden ser hechos útiles, combinándoles con catalizadores
de deshidrogenación, tales como por ejemplo catalizadores
5 de cobre Raney o de cromo y cobre. Según tales procedi-
mientos mixtos es fundamentalmente posible mezclar dos
catalizadores diferentes, usuales en el comercio, de tal
manera que se obtengan las propiedades deseadas de hidro-
genación y deshidrogenación.

10 El margen preferido de temperaturas del procedi-
miento según la invención depende en cierta medida del
tipo del catalizador. Si se utilizan catalizadores de
níquel, el margen de temperaturas de 180 hasta 200°C se
ha manifestado como especialmente favorable. Estas tem-
15 peraturas son perfectamente ajustables especialmente en
el caso de alcoholes de partida y nitrilos de partida de
alto punto de ebullición desde aproximadamente 12 átomos
de carbono. En el caso de reactivos con cadenas más cor-
tas, la temperatura óptima no puede ajustarse inmediata-
20 mente desde aproximadamente 180°C. En este caso se ini-
cia la reacción a 120°C y se introduce primeramente una
cantidad relativamente pequeña del gas de reacción en la
mezcla de nitrilo y alcohol. A esta temperatura empieza
ya la reacción en aminas secundarias de alto punto de ebu-
25 llición o en sus productos previos. Al progresar la reac-

1 ción puede elevarse a continuación lentamente tanto la
temperatura como también la cantidad de gas.

Si, en lugar de catalizadores de níquel, se em-
plean los catalizadores de cobre y cromo algo más inertes,
5 la temperatura de reacción óptima está a aproximadamente
230 hasta 250°C. En este caso, mezclas de nitrilo y de
alcohol, desde aproximadamente 15 a 16 átomos de carbono,
o las que tienen puntos de ebullición aproximadamente ---
iguales o presiones de vapor correspondientes pueden ajustarse
10 inmediatamente a la temperatura de reacción, sin
que deba recorrerse aquí un lento período de calentamiento.

La cantidad de catalizador para el procedimiento según la invención además de depender del tipo del catalizador, depende entre otras cosas de la temperatura de
15 reacción elegida. Aquélla oscila, dentro del procedimiento según la invención, en límites comprendidos entre 1 y
6 % en peso, referido a la cantidad en peso de los reactivos y calculado sobre metal activo u óxido metálico. Si
20 se utilizan por ejemplo mezclas aproximadamente equimolares de alcoholes con nitrilos-C₁₆/C₁₈ mixtos, la cantidad
requerida de catalizador níquel Raney en condiciones por
los demás iguales a 180°C era de 5 % en peso, a 200°C de
2 % en peso y a 210°C de 1 % en peso. A 210°C se hicieron
25 observables en pequeño grado reacciones secundarias. Las

1 cifras mencionadas valen para la utilización en una sola vez de un catalizador de nueva aportación.

5 Durante la reacción han de ofrecerse a la mezcla de reacción por cada mol de nitrilo por lo menos dos moles de hidrógeno; no perturba un exceso de hidrógeno, que puede ser de cualquier magnitud. En este caso hay que tener en cuenta especialmente también la cantidad de hidrógeno, que se requiere eventualmente para la hidrogenación de enlaces dobles etilénicamente insaturados, de los nitrilos o alcoholes de partida. Debe ofrecerse hidrógeno desde el comienzo a la mezcla de reacción, ya que de lo contrario aparecen reacciones secundarias indeseadas.

10 La concentración de hidrógeno, presente en el gas de reacción, se calcula a partir de la concentración de amoníaco, mencionada más adelante, como diferencia -- frente a 100%. Como gas de reacción se entiende aquí y a continuación sólo la suma de los nitrilos, de hidrógeno y de amoníaco.

15 Para la reacción de alcoholes y de nitrilos para formar aminas secundarias según el procedimiento conforme a la invención es decisivo el hecho de que durante el tiempo total de reacción esté presente, además de hidrógeno, también amoníaco en el gas de reacción. Por ello debe tenerse cuidado de que el amoníaco no se escape incontroladamente, ya que un déficit de amoníaco empeora de-

1 cisivamente el rendimiento de amina secundaria. Según la
proporción molar utilizada de los reactivos, la concen-
tración de amoníaco puede estar entre 3 y 75 % en volumen
en el gas de reacción. Esta puede tanto mantenerse cons-
5 tante dentro de este margen durante el tiempo global de
reacción, y también fluctuar dentro de estos límites. En
este caso los límites mencionados pueden rebasarse hacia
arriba especialmente durante un tiempo corto, eventualmen-
te puede rebasarse también un poco hacia abajo. Sin em-
10 bargo, es decisivo que se controle la concentración de
amoníaco de manera tal que se mantenga esencialmente du-
rante la duración de reacción, dentro de estos límites.
Si se rebasa hacia abajo el límite de la concentración de
amoníaco en el gas de reacción, debe cuidarse de aumentar
15 la concentración de amoníaco, si se rebasa hacia arriba
debe cuidarse de disminuir la concentración de amoníaco.
Esto vale tanto para porciones de amoníaco, que se intro-
ducen desde fuera o se evacúan, como también para aqué-
llas que resultan a partir de los participantes en la re-
20 acción propiamente dichos.

La proporción de los participantes en la reac-
ción, alcohol y nitrilo, puede fluctuar en el procedimien-
to según la invención dentro de amplios límites, hasta
aproximadamente una proporción molar de alcohol : nitrilo
25 comprendida entre 90 : 10 y 10 : 90. Se prefiere una pro-

1 porción molar de alcohol : nitrilo comprendida entre --
70 : 30 y 30 : 70 y especialmente la reacción entre por-
ciones equimolares de ambos participantes, habiéndose de
entender aquí por equimolar en lo que se refiere a parti-
5 cularidades técnicas (por ejemplo la pureza y la unifor-
midad de los materiales de partida) una proporción molar
de alcohol : nitrilo comprendida entre 60 : 40 y 40 : 60.
Para este último caso la concentración de amoníaco ha de
oscilar aproximadamente entre 3 y 60 % en volumen y prefe-
10 rentemente entre 3 y 50 % en volumen. Vale ventajosamente
el hecho de que la concentración de amoníaco en el caso
de un gran exceso de nitrilo ha de mantenerse más en la
parte inferior del margen, y en el caso de gran exceso de
alcohol se ha de mantener más en la parte superior del
15 margen. En el último caso existe además la condición de
que en total, por cada mol de alcohol en exceso ha de ofre-
cerse por lo menos una cantidad de 1/2 mol de amoníaco.

En las condiciones del procedimiento según la
invención y en función de las proporciones molares de los
20 componentes de partida utilizados, nitrilo y alcohol, la
velocidad del gas, con la que el gas de reacción, even-
tualmente incluido el gas inerte, pasa por la fase líqui-
da o entra en contacto íntimo con ella, ha de oscilar en-
tre 200 y 600 litros de gas por kg de mezcla de reactivos
25 y hora. Estos límites no son absolutamente críticos, pe-

1 re la reacción se desarrolla más lentamente a velocidades
de gas menores, aproximadamente a 50 hasta 100 litros por
kg y hora. Por otra parte, cantidades de gas por encima
de 600 litros por kg y hora sólo aportan ventajas si se
5 cuida de que las mayores cantidades puedan distribuirse
también de manera óptimamente fina en la fase líquida.
Más allá de 1000 litros por kg y hora se establecen lími-
tes a la cantidad de gas predominantemente por parte de
la capacidad de realización técnica y de la rentabilidad.
10 El contacto íntimo entre líquido, gas y catalizador, re-
querido para la reacción, se establece usualmente introdu-
ciendo directamente o recirculando el gas con muy buena
agitación o bombeo de la fase líquida con el catalizador
suspendido. Para tal recirculación son especialmente ven-
15 tajosos reactores de chorro. En éstos el material de re-
acción líquido se mezcla intimísimamente en una boquilla
de chorro con el catalizador y con los gases reactivos,
con lo que se efectúa una reacción especialmente rápida.
La boquilla de chorro procura al mismo tiempo la circula-
20 ción de la fase gaseosa y la separación del agua de reac-
ción fuera del recipiente a presión. Una cantidad de gas
lo más elevada posible es también de gran importancia pa-
ra la descarga rápida y sin problemas del agua de reacción
formada. Para acelerar la descarga del agua de reacción
25 y por razones de ahorro de costes, el gas de reacción, es

1 decir la mezcla de hidrógeno y amoníaco, puede estar di-
luida con porciones de gases inertes, tales como nitróge-
no o metano. Los gases inertes pueden estar presentes en
5 porciones de 0 hasta 50 % en volumen en la mezcla de ga-
ses, además de los gases reactivos hidrógeno y amoníaco.
Tales gases reducen ciertamente las presiones parciales
de hidrógeno y amoníaco, pero por otra parte favorecen la
importante descarga del agua de reacción.

La reacción puede realizarse tanto según el mo-
10 do de funcionamiento llamado abierto como también según
el modo llamado cerrado. El modo de funcionamiento abier-
to consiste en que se hace pasar hidrógeno con buena agi-
tación a través del reactor alimentado con la mezcla de
reacción a base de alcohol y nitrilo, que contiene al mis-
15 mo tiempo al catalizador, a la temperatura de reacción re-
querida, introduciendo conjuntamente en caso necesario la
porción de amoníaco necesaria para mantener la concentra-
ción de amoníaco en la mezcla de reacción. La salida del
sistema de aparatos está unida abiertamente con la atmós-
20 fera a través de un refrigerante descendente, que contie-
ne ventajosamente un colector para recoger el agua de reac-
ción. Los gases de reacción en exceso salen del sistema
de aparatos a través de una conducción de gases de escape.

El modo de funcionamiento cerrado, que puede de-
25 signarse también como modo de funcionamiento de gas en --

1 circuito, es la forma de realización preferida del proce-
 dimiento según la invención. En cuanto a los aparatos se
 distingue del modo de funcionamiento llamado abierto por
5 el hecho de que hidrógeno y amoníaco, después de la sepa-
 ración por condensación del agua de reacción, se conducen
 en circuito mediante una bomba de recirculación por medio
 de un condensador de buena eficacia. El hidrógeno y el
 amoníaco consumidos son repuestos al sistema de aparatos.
 En el modo de funcionamiento cerrado son suficientes por
10 lo tanto cantidades esencialmente menores de los dos ga-
 ses con rendimientos de aminas secundarias igualmente ele-
 vados. La pérdida de amoníaco puede mantenerse especial-
 mente baja todavía por medio de este recurso si el agua
 de reacción separada se ajusta ventajosamente a aproxima-
15 damente 90°C y los gases que se retiran pueden condensar-
 se sobre un refrigerante de reflujo. En lugar de un agua
 amoniacal aproximadamente al 10 % en peso resulta con es-
 ta medida una solución de amoníaco al 1 hasta 3 % en peso.

 Con el modo de funcionamiento de gas en circui-
20 to puede manifestarse como favorable retirar del circuito
 una o varias veces, es decir de forma discontinua, duran-
 te el proceso, o también continuamente, una determinada
 cantidad de gas e introducir gas de nueva aportación como
 reemplazamiento. De este modo puede impedirse el enrique-
25 cimiento en gases indeseados, que se forman en pequeñas

1 cantidades debido a reacciones secundarias. La salida y
entrada de los gases puede utilizarse tanto para la regu-
lación de la concentración de amoníaco, hidrógeno como
también para la de gas inerte. El sistema de aparatos pa-
5 ra el modo de funcionamiento del gas en circuito del pro-
cedimiento según la invención posee además del condensa-
dor también un dispositivo conectable, con cuya ayuda pue-
de eliminarse total o parcialmente amoníaco excedente, que
se encuentra en el gas de circuito.

10 El dispositivo para la regulación de amoníaco
se encuentra ventajosamente en la derivación del circuito
de gas del sistema de aparatos. Este entra en función,
tan pronto como se rebasa hacia arriba la deseada concen-
tración de amoníaco. El mencionado dispositivo puede ser
15 por ejemplo una torre de lavado o recipiente de agitación
lleno con agente de absorción líquido, pero también una
torre de adsorción llena con adsorbentes sólidos.

Como adsorbente para amoníaco en el mencionado
dispositivo puede servir por ejemplo agua o ácido sulfúri-
20 co acuoso. Puede emplearse también ácido sulfúrico con-
centrado, que en caso necesario se inyecta dosificadamen-
te en un lugar determinado de la circulación de gas.

La vigilancia de la concentración de amoníaco
en el gas de reacción se efectúa por ejemplo con ayuda de
25 un aparato de análisis de infrarrojos, de un cromatógrafo

1 de proceso o también con ayuda de otro aparato de análisis
continuo, que proporciona valores de análisis según méto-
dos químicos o físicos. El aparato de análisis utilizado
puede regular ventajosamente de forma automática la intro-
5 ducción y la evacuación de amoníaco.

Después de reducir la concentración de amoníaco
por medio de las mencionadas medidas se requiere reempla-
zar en el circuito la cantidad de gas retirada por hidró-
geno, eventualmente en mezcla con gases inertes.

10 Como medida especialmente ventajosa la concen-
tración de amoníaco puede ajustarse por medio de un equi-
po refrigerante, que puede tanto retirar amoníaco del cir-
cuito como también cederle amoníaco. Un equipo de este
tipo puede estar instalado tanto en el circuito principal
15 como también en el circuito secundario.

Con el modo de funcionamiento llamado abierto es
innecesario un dispositivo para la regulación de amoníaco,
porque en este caso los gases se introducen directamente
y en la composición adecuada en el sistema de aparatos.

20 Tanto con el modo de funcionamiento abierto, como también
con el modo de funcionamiento de gas en circuito es impor-
tante que el agua resultante se retire rápidamente de la
fase de reacción líquida y que la cantidad separada por
condensación pueda medirse en un colector. La cantidad de
25 agua separada y la absorción de hidrógeno son una medida

1 del desarrollo de la reacción. La terminación de la reacción según el procedimiento conforme a la invención puede comprobarse con ayuda de la alcalinidad valorable de la amina secundaria deseada.

5 La descripción de los modos de procedimiento se ha efectuado bajo el punto de vista de un procedimiento discontinuo. Sin embargo es igualmente posible realizar el procedimiento según la invención total o parcialmente de forma continua, por ejemplo en un sistema tubular, en 10 varios reactores acoplados sucesivamente unos tras otros o en recipientes de reacción a presión dispuestos a modo de cascada.

Dentro del procedimiento según la invención pueden utilizarse también nitrilos y alcoholes insaturados, 15 tal como se ha mencionado anteriormente. Las cadenas de alcohol insaturadas pueden contener tanto uno como también varios enlaces dobles. Se mencionarán por ejemplo alcoholes oleílicos con índices de yodo de 50 hasta 95, nitrilo graso de sebo con un índice de yodo de aproximada- 20 mente 50, así como los nitrilos de ácidos grasos de aceite de colza y de aceite de bacalao con índices de yodo mayores que 100, además nitrilo oleílico y nitrilo de aceite de soja. En este caso el procedimiento puede dirigirse de manera tal que se obtengan tanto aminas secundarias 25 saturadas como también las correspondientes aminas secun-

1 darias insaturadas o parcialmente insaturadas. Para ob-
tener los enlaces dobles son máximamente apropiados cata-
lizadores de cobre y de cromo. Aminas secundarias insa-
5 turadas o parcialmente insaturadas pueden obtenerse tam-
bién a partir de nitrilos y alcoholes insaturados con ca-
talizadores de níquel. En este caso es especialmente ven-
tajoso un gas de reacción que contiene, además de hidró-
geno, aproximadamente 10 hasta 60, preferentemente 20 has-
ta 50 % en volumen de amoníaco.

10 A aminas secundarias saturadas se llega a par-
tir de componentes de partida insaturados de la manera
más ventajosa, si el contenido de amoníaco del gas de reac-
ción se mueve en el margen inferior de los límites indi-
cados y si se reemplaza el gas de reacción por hidrógeno
15 puro después de la terminación de la formación de la ami-
na secundaria. Eventualmente, en este caso puede elevar-
se la temperatura e incrementarse la cantidad de gas.

20 El procedimiento según la invención de la forma-
ción de la amina secundaria dura usualmente 1.5 hasta 4,
preferentemente 2 hasta 3, horas. Para la hidrogenación
completa de enlaces dobles presentes se necesita en el ca-
so extremo (en el caso de índice de yodo elevado) de nue-
vo aproximadamente el mismo tiempo. Un acortamiento de
la fase de hidrogenación posterior puede alcanzarse, si
25 se trabaja a presión elevada, a aproximadamente 4 hasta

1 10 bares.

5 El rendimiento de aminas obtenido según el procedimiento conforme a la invención, calculado en porcentaje en peso, está en aproximadamente 90 hasta 99%, en la mayor parte de los casos es mayor de 95 %, y por consiguiente es casi cuantitativo. La diferencia consiste en componentes no amínicos, especialmente pequeñas cantidades de productos de degradación de los alcoholes y nitrilos de partida así como impurezas en el caso de materiales de partida de calidad técnica. La proporción de las aminas secundarias deseadas está en 80 hasta 95 % en moles, en la mayor parte de los casos por encima de 90 % en moles, referido al rendimiento global de aminas igual a 100 % en moles. El resto son aminas primarias y terciarias, estando con frecuencia completamente ausentes las aminas primarias. La calidad de color de las aminas secundarias obtenidas es muy buena. Se obtienen con seguridad índices de color de yodo de 0,5 hasta 2 unidades -- (índices de color de yodo según norma DIN 6162).

15 20 Las aminas secundarias obtenidas no necesitan generalmente, para el tratamiento ulterior, ningún proceso de purificación especial por medio de un procedimiento de destilación o de absorción.

25 Era sabido que la hidrogenación de nitrilos para formar aminas secundarias sólo puede realizarse satis-

1 factoriamente a presiones desde medias hasta elevadas. Por
ello ha de considerarse como sorprendente que la reacción
de alcoholes y nitrilos pueda realizarse sin presión en pro-
porciones molares cambiantes y a pesar de ello proporcione
5 rendimientos elevados de aminas secundarias deseadas. En
el procedimiento según la invención se puede, sin embargo,
emplear también una sobrepresión menor.

Las aminas secundarias preparables según el proce-
dimiento conforme a la invención son, sobre todo, produc-
tos intermedios valiosos. Se utilizan, preferentemente, pa-
10 ra la preparación de agentes plastificantes para géneros
textiles, de componentes para bentonitas de amonio organó-
filas, así como en calidad de microbicidas, especialmente
para combatir bacterias, hongos y algas. Además, sirven pa-
15 ra la preparación de antiestáticos, medios auxiliares acondi-
cionadores y de preparación, para la cosmética capilar y
para las fibras sintéticas. Aminas secundarias con un núme-
ro total de más de 20 átomos de carbono pueden utilizarse
también para la extracción en líquido de metales, tales co-
20 mo, por ejemplo wolframio, en soluciones fuertemente ácidas.

Las aminas secundarias preparables según el proce-
dimiento conforme a la invención, se pueden dividir, en re-
lación a los dos radicales unidos al átomo de nitrógeno, en
aminas secundarias simétricas (los dos radicales se compo-
25 nen de un radical hidrocarbonado puro o de un radical hidro

1 carbonado que contiene grupos etoxi y/o propoxi) y en ami-
nas secundarias asimétricas (un radical se compone de un ra-
dical hidrocarbonado puro y el otro radical se compone de
5 un radical hidrocarbonado que contiene grupos etoxi y/o
propoxi).

Mientras que las aminas secundarias simétricas
son conocidas (véanse las memorias de patente alemanas
1.280.243 y 1.941.290, así como la memoria de publicación
alemana 25 55 895), las aminas secundarias asimétricas, ob-
10 tenidas asimismo según el procedimiento conforme a la in-
vención, no han sido descritas hasta ahora.

Por lo tanto, la invención se refiere también a
aminas secundarias de la fórmula I



en la que R_1 , R_2 y X tienen los significados mencionados
e y es un número de 1 hasta 20.

Preferentemente corresponden las aminas secunda-
rias asimétricas conforme a la invención a la fórmula I,
20 en que R_1 es un radical, alcohilo, alquenoilo o hidrocarbóna-
do, de cadena recta o ramificado a lo sumo tres veces insa-
turado etilénicamente, con 3 a 22 átomos de carbono.

R_2 es un radical, alcohilo, alquenoilo o hidrocarbonado de
cadena recta o ramificado, a lo sumo tres veces insaturado
25 etilénicamente, con 1 a 22 átomos de carbono,

1 X es el radical $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, e
y es un número de 1 hasta 10, especialmente de 1 hasta 5.

5 De especial interés son las aminas secundarias
asimétricas de la fórmula I, en la que R_1 y R_2 (iguales
o diferentes) representan radicales alcohilo ramificados
o preferentemente de cadena recta, especialmente R_1 es un
radical alcohilo con 8 a 22 átomos de carbono y R_2 es un
radical alcohilo con 4 a 22 átomos de carbono, así como
X e y tienen los significados mencionados anteriormente.
10 Estos compuestos corresponden, por lo tanto, a la fórmula
alcohilo (C_8-C_{22}) . NH . $(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O})_{1-10}$. alcohilo (C_4-
 $-\text{C}_{22}$). Estos compuestos se pueden aislar a partir de los
productos del procedimiento conforme a la invención me-
diante destilación fraccionada, o en el caso de puntos de
15 ebullición que se encuentren próximos, mediante destila-
ción por extracción.

Las aminas secundarias conforme a la invención
de la fórmula I se emplean preferentemente para la prepa-
ración de las sales de amonio cuaternario correspondien-
20 tes, las cuales presentan propiedades importantes como me-
dios auxiliares de géneros textiles.

En lo que sigue se explica detalladamente la in-
vención mediante ejemplos:

Ejemplo 1

25 El sistema de aparatos consta de un matraz de

1 reacción, que está provisto con una introducción de gas,
con agitador, termómetro de contacto y con una columna
Raschig calentable hasta 90°C. Sobre esta columna está
5 instalado un separador de agua, que pueda ser calentada
hasta 90°C en caso necesario, si la concentración del amoníaco
disuelto en el agua de reacción separada ha de man-
tenerse lo más baja posible. Sobre el separador de agua
se encuentra un buen refrigerante intensivo. A éste le
sigue un recipiente de absorción con ácido sulfúrico 1-nor-
10 mal, en el que puede determinarse por valoración amoníaco
retirado del circuito. El gas de reacción en el sis-
tema de aparatos se conduce en circuito por medio de una
bomba de recirculación. El hidrógeno necesario para la
reacción se introduce en el circuito de tal manera que
15 en el sistema de aparatos puede reinar una sobrepresión
de hasta 0,1 bares. A la salida del sistema de aparatos,
puede retirarse gas de escape. El recipiente de absor-
ción de H_2SO_4 puede conectarse de tal manera que el gas
de circuito pueda conducirse tanto completamente como,
20 también en derivación del circuito. También es posible
efectuar la absorción del amoníaco fuera del gas de cir-
cuito en el gas de escape en un recipiente de absorción
de H_2SO_4 .

25 En el sistema de aparatos que se acaba de des-
cribir se disponen previamente 280,0 g = 1,00 moles de

1 nitriilo estearílico (contenido de N 5 % en peso según --
Kjeldahl) y 186,6 g = 0,71 moles de alcohol estearílico
(índice de OH = 214). Esto corresponde a una proporción
de 58,5 % en moles de nitriilo en la mezcla de reacción.

5 Se añaden a continuación 23,3 g = 5 % en peso (referido
a la mezcla de reactivos) de un catalizador de níquel so-
bre un soporte con 55% en peso de níquel y se lava el sis-
tema de aparatos con nitrógeno. Después de expulsar el
nitrógeno por medio de hidrógeno se cierra la salida del
10 sistema de aparatos y se conecta la bomba de recircula-
ción. Se conducen 300 litros de gas de circuito/kg.hora.
Después de calentar a 200°C se conduce la carga a esta
temperatura a lo largo de 3 horas, y durante este tiempo
se introducen 52,6 litros de hidrógeno. Mediante retira-
15 da de 2 litros de gas de escape la concentración de amo-
niaco en el gas de circuito se mantiene en el margen en-
tre 3 y 25 % en volumen. Después de terminación de la
reacción se deja enfriar el producto en la corriente de
gas de circuito a 100°C y se lava el sistema de aparatos
20 con nitrógeno. En el colector de ácido sulfúrico en la
conducción de gas de escape se recogen en total 0,131 mo-
les de amoniaco. El agua de reacción resultante (16,3 g)
contiene 0,023 moles adicionales de amoniaco. Acto segui-
do el contenido del matraz se filtra con succión a apro-
25 ximadamente 80°C a través de un filtro de tierra de infu-

1 sorios por medio de un embudo Buchner. Se obtienen 96,3
% en peso de rendimiento global de amina con un índice de
amina de 17,40. Esta está compuesta de 92,1 % en moles
de amina secundaria, el resto es amina terciaria, y no se
5 encontró amina primaria.

Ejemplo 2

En el sistema de aparatos de circuito, descrito
en el ejemplo 1, se disponen previamente:

10 280,0 g = 1,00 moles de nitrilo estearílico (contenido de
N 5 % en peso según Kjeldahl),

262,0 g = 1,00 moles de alcohol estearílico (índice de
OH = 214), y

15 27,0 g (= 5 % en peso, referido a la mezcla de los reac-
tivos) de un catalizador de níquel sobre un soporte. (con-
tenido 55 % en peso de níquel).

Después del lavado con nitrógeno y de la expul-
sión del nitrógeno por medio de hidrógeno, tal como está
descrito en el ejemplo 1, se conducen 300 litros de gas
de circuito/kg.hora en el sistema de aparatos. En este
20 caso se calienta a 200°C y la carga se conduce durante
2 1/2 horas, introduciéndose durante este tiempo 50,6 li-
tros de nitrógeno y desde un colector frigorífico 2,78
g = 0,163 moles de amoníaco en el circuito, por medio de
lo cual la concentración de amoníaco se mantiene durante
25 el tiempo de reacción en el margen de 12 hasta 27 % en vo-

1 lumen. El tratamiento se efectúa tal como en el ejemplo
1. Resultan 20,1 g de agua de reacción, que contienen
0,034 moles de amoníaco. En el recipiente de absorción
de la conducción de gas de escape se recogen 0,147 moles
5 adicionales de amoníaco. Resulta un rendimiento global
de amina de 97,3 % en peso con un índice de amina de --
17,73. El producto está exento de amina primaria, con-
tiene 96,6 % en moles de amina secundaria y 7,4 % en mo-
les de amina terciaria.

10 Ejemplo 2

En el sistema de aparatos según el ejemplo 1 se
disponen previamente:

148,3 g = 0,969 moles de nitrilo decanoico (correspondien-
tes a 74,8 % en moles de nitrilo en la mezcla),

15 51,7 g = 0,327 moles de alcohol decílico, así como
10,0 g de un catalizador de níquel sobre soporte (55 % de
níquel; 5 % en peso referido a la mezcla).

Después de lavar con nitrógeno y llenar el sis-
tema de aparatos con hidrógeno se ajusta una cantidad de
20 gas de circuito de 500 litros de gas de circuito/kg. hora
y el sistema de aparatos se calienta a 180°C. A esta tem-
peratura se conduce durante 5 1/2 horas introduciéndose
en el circuito durante este tiempo 58 litros de hidrógeno.
Al llegar a la temperatura de reacción de 180°C el gas de
25 circuito contiene 6 % en volumen de amoníaco, después de

1 1/2 hora 20 % en volumen, y después de 1 hora 34 % en volu-
men. Ahora, a través de la parte de absorción de H_2SO_4 , se
retira gas de escape en la conducción de gas de escape,
con lo cual el nivel de amoníaco se mantiene en 35 % en vo-
5 lumen. Después de 2 y 3 horas de tiempo de reacción se mi-
den 35 % en volumen de amoníaco, después de 4 y 5 horas
30,5 ó 25 % en volumen. Al final del tiempo de reacción,
después de 5 1/2 horas, el gas de circuito contiene todavía
15 % en volumen de amoníaco. Hasta este momento se retiran
10 13,6 litros de gas de escape continuamente desde el siste-
ma de aparatos, que contienen 0,181 moles de amoníaco. Ade-
más resultan 6,9 g de agua de reacción, que contienen 0,061
moles adicionales de amoníaco. Finalmente durante el lavado
del sistema de aparatos se recogen 0,029 moles adicionales
15 de NH_3 . El rendimiento global de amina asciende a 95,3 % en
peso con un índice de amina de 31,85. En éstos están conte-
nidos 3,1 % en moles de amina primaria, 92,2 % en moles de
amina secundaria y 4,7 % en moles de amina terciaria.

Ejemplo 4

20 En el sistema de aparatos de circuito, descrito
en el ejemplo 1, se disponen previamente:
110 g = 0,719 moles de nitrilo decanoico (correspondientes
a 55,8 % en moles de nitrilo en la mezcla),
90,0 g = 0,570 moles de alcohol decílico, así como
25 10,0 g de un catalizador de níquel sobre soporte (5 % en

1 peso referido a la mezcla; 55 % de níquel).

La cantidad de gas de circuito se ajusta a 500 litros/kg. hora, se calienta a 180°C y la carga se conduce a esta temperatura durante 4 1/2 horas, introduciéndose durante este tiempo 36,4 litros de hidrógeno. Al llegar a la temperatura de reacción están contenidos en el gas de circuito 5 % en volumen de amoníaco, después de 1 hora 20 % en volumen, y después de 3 horas 30 % en volumen. No se retira gas de escape. Después de esto la concentración de amoníaco desciende a las 3 horas a 18 % en volumen, y a las 4 horas a 6 % en volumen. Al final del tiempo de reacción después de 4 1/2 horas se mide todavía 3 % en volumen de amoníaco. Resultan 11,3 g de agua de reacción, que contienen 0,065 moles de amoníaco, otros 0,011 moles de amoníaco se recogen al lavar el sistema de aparatos. El rendimiento global de amina es de 97,4 % en peso con un índice de amina de 31,47. De éstos 0,1 % en moles son amina primaria, 91,0 % en moles didecilamina secundaria y 8,9 % en moles tridecilamina terciaria.

20 Ejemplo 5

En el sistema de aparatos de circuito, descrito en el ejemplo 1, se disponen previamente:

48,0 g = 0,314 moles de nitrilo decanoico,

152,0 g = 0,962 moles de alcohol decílico y

25 10,0 g de un catalizador de níquel sobre un soporte (5 %

1 en peso referido a la mezcla; 55 % de níquel).

5 La cantidad de gas de circuito es de 500 litros/
kg.hora, la temperatura de reacción es de 180°C y el tiempo de reacción de 4 1/2 horas. Durante este tiempo se introducen continuamente 15,4 litros de hidrógeno y al mismo tiempo con esto desde un colector frigorífico a lo largo de 3 1/4 horas 8,0 g = 0,471 moles de amoníaco, con lo cual se ajusta durante todo el tiempo de reacción una concentración de amoníaco comprendida entre 30 y 50 % en volumen. No se retira gas de escape. En el separador de agua se recogen 19,5 g de agua de reacción, que contienen 0,147 moles de amoníaco, otros 0,048 moles de amoníaco se recogen durante el lavado del sistema de aparatos. El producto bruto que se obtiene después de la separación del catalizador contiene 99,4 % en peso de amina total con un índice de amina de 32,05. En ellos están contenidos 0,1 % en moles de amina primaria, 90,3 % en moles de amina secundaria y 9,6 % en moles de amina terciaria.

Ejemplo 6

20 En el sistema de aparatos de circuito, descrito en el ejemplo 1, se disponen previamente:
99,5 g = 0,65 moles de nitrilo decanoico (correspondientes a 50 % en moles de nitrilo en la mezcla),
119,6 g = 0,65 moles de un alcohol octílico, que ha sido
25 oxietilado con 1 mol de óxido de etileno (punto de ebulli-

1 ción₁₀ 120 hasta 125°C), así como
10,0 g de un catalizador de níquel sobre un soporte (5 %
en peso referido a la mezcla; 55 % de níquel).

5 La cantidad de gas de circuito es de 500 litros/
kg.hora, la temperatura de reacción es de 180°C y el tiempo
de reacción de 5 1/2 horas. Durante este tiempo se in-
troducen continuamente 32,9 litros de hidrógeno. Después
del calentamiento el gas de circuito contiene al princi-
pio 7 % en volumen de amoníaco, después de 1/2 hora 25 %
10 en volumen de amoníaco, después de 1 hora 33 % en volumen,
y después de 2 horas 35 % en volumen de amoníaco, sin que
se efectúe introducción adicional de amoníaco. Después
de esto la concentración de amoníaco desciende nuevamente
en el gas de circuito y al final del tiempo de reacción
15 es todavía de 3 % en volumen. Se obtienen 13,0 g de agua
de reacción, que contienen 0,034 moles adicionales de amo-
niaco. El producto bruto obtenido después de la separa-
ción del catalizador contiene 95,8 % en peso de amina to-
tal con un índice de amina de 30,2. La determinación in-
dica que en ellos están contenidos 84,0 % en moles de ami-
na secundaria, 16,0 % en moles de amina terciaria y nada
de amina primaria, debiéndose comprobar por cromatografía
de gases en la amina secundaria (punto de ebullición₁₃ --
212-218°C) las 3 especies posibles.

25 Ejemplo 7

1 En el sistema de aparatos de circuito, descrito en el ejemplo 1, se disponen previamente:

107,0 g = 0,476 moles de dodecil-cianometiléter (correspondientes a 52,4 % en moles de nitrilo en la mezcla),

5 93,0 g = 0,433 moles de alcohol miristílico, así como 5,7 g de níquel Raney húmedo con agua con un contenido de níquel de 70 % en peso, correspondiente a 2 % en peso de níquel referido a la mezcla de reacción. El nitrilo utilizado y el alcohol utilizado poseen según el análisis

10 cromatográfico de gases una pureza de aproximadamente 97 %.

La cantidad de gas de circuito es de 500 litros/kg.hora, la temperatura de reacción es de 190°C y el tiempo de reacción de 6 1/2 horas. Después de que el sistema de aparatos ha sido llenado con hidrógeno después del lavado con nitrógeno, se calienta primeramente a 140°C y a continuación se introduce amoníaco gaseoso en una proporción de 10 % del volumen de gas de circuito. Durante todo el tiempo de reacción, es decir desde que se llega a 190°C, se introducen en total 24,1 litros de hidrógeno. En 15 el circuito se efectúa un rápido enriquecimiento de amoníaco. Inmediatamente después de alcanzar la temperatura de reacción, la concentración de amoníaco es de 27 % en volumen, después de 1/2 hora de tiempo de reacción es de 20 60 % en volumen, y después de 1 hora es de 67 % en volumen. Después de esto la concentración de amoníaco en el 25

1 gas de circuito vuelve a descender, después de 1 1/2 ho-
ras a 43 % en volumen, después de 2 horas a 19 % en volu-
men y al final del tiempo de reacción a 2,9 % en volumen.
No se retira del circuito nada de gas de escape. En el
5 separador de agua calentado a 90°C se recogen 8,2 g de
agua de reacción, que contienen 0,013 moles de NH_3 . Otros
0,012 moles de NH_3 se descargan durante el lavado final
del sistema de aparatos. Después de separar el cataliza-
dor se obtiene un producto bruto, que contiene 94,5 % en
10 peso de amina total con un índice de amina de 21,08. Es-
tos consisten en 0,4 % en moles de amina primaria, en --
88,3 % en moles de amina secundaria y en 11,3 % en moles
de amina terciaria, pudiéndose comprobar mediante cromato-
grafía de gases las 3 especies posibles en aminas secunda-
rias.

15

Ejemplo 8

En el sistema de aparatos de circuito, descrito
en el ejemplo 1, se disponen previamente:

20

105,0 g = 0,394 moles de nitrilo graso de sebo (índice de
yodo 57, contenido de N 5,25 % según Kjeldahl),

95,0 g = 0,362 moles de alcohol graso de sebo completamen-
te hidrogenado (índice de OH 214), así como

25

5,7 g de níquel Raney, húmedo con agua, con un contenido
de níquel de 70 % en peso, correspondientes a 2 % en peso
de níquel, referido a la mezcla de reacción.

1 La cantidad de gas de circuito es de 500 litros/
kg.hora. Después de llenar con hidrógeno el sistema de
aparatos se calienta a 200°C con agitación vigorosa. A
una temperatura de 140°C se introduce una proporción de
5 10 %, del volumen de gas de circuito, de amoníaco gaseo-
so. El tiempo de reacción es de 2 1/2 horas a una tempe-
ratura de 200°C, introduciéndose en el circuito continua-
mente 22,1 litros de hidrógeno durante este tiempo. La
concentración de amoníaco es al comienzo de la reacción
10 de 42 % en volumen, después de 1/2 hora desciende a 33 %
en volumen, después de 1 hora a 18 % en volumen y al fi-
nal de la reacción a 11 % en volumen. En el separador de
agua, calentado a 90°C, se recogen durante este tiempo
7,2 g de agua, que contienen 0,005 moles de amoníaco. Des-
15 pués de terminar esta reacción resulta un producto bruto,
que contiene 98 % en peso de amina total con un índice de
yodo de 20 y un índice de amina de 19,2, que consta en
4,3 % en moles de amina primaria, en 93,1 % en moles de
amina secundaria y en 2,6 % en moles de amina terciaria.
20 Este producto se continúa tratando a 200°C durante 3 ho-
ras en un gas de circuito que se libera previamente de
amoníaco haciendo pasar a su través ácido sulfúrico diluí-
do. Durante este tiempo se introducen 3,9 litros adicio-
nales de hidrógeno. Después de 1 hora el índice de yodo
25 desciende a 6, después de 2 horas a 2, y después de 3 ho-

1 ras a 1. La amina obtenida ahora tiene un índice de amina de 19,09, está exenta de amina primaria y contiene -- 95,3 % en moles de amina secundaria y 4,7 % en moles de amina terciaria.

5 Ejemplo 9

En el sistema de aparatos de circuito, descrito en el ejemplo 1, se disponen previamente:

100,0 g = 0,382 moles de nitrilo graso de sebo (índice de yodo 55, contenido de nitrógeno según Kjeldahl 5,35 %),

10 100,0 g = 0,381 moles de alcohol graso de sebo hidrogenado (índice de OH 214) y 5,7 g de un níquel Raney, húmedo con agua, contenido de níquel 70 %, correspondiente a 2 %, referido a la mezcla de reacción.

15 La cantidad de gas de circuito es de 500 litros/kg.hora, la temperatura de reacción es de 200°C y el tiempo de reacción de 5 1/2 horas. Durante el calentamiento se introducen nuevamente en el circuito a 140°C aproximadamente 10 %, del volumen de gas de circuito, de amoníaco gaseoso, además se aporta continuamente hidrógeno. Al comienzo de la reacción están contenidos en el gas de circuito 40 % en volumen, después de 1/2 hora 24 % en volumen, después de 1 hora 11 % en volumen y al final de la reacción menos de 4 % en volumen de amoníaco. En este momento está presente una amina global con un rendimiento de 20 96,8 % en peso, que posee un índice de yodo de 15 y un ín-

25

1 dice de amina de 18,93. Consta en 3,2 % en moles de amina
primaria, en 92,3 % en moles de amina secundaria y en
4,5 % en moles de amina terciaria. El gas de circuito se
5 conduce adicionalmente a continuación durante otras 3 ho-
ras a 200°C, sin que se retire amoníaco. En este caso se
introduce además hidrógeno, de tal manera que la cantidad
global de hidrógeno introducido asciende en total a 24,7
litros. La concentración de amoníaco aumenta durante es-
te tiempo nuevamente y está después de 3 horas en 7,4 %
10 en volumen. El índice de yodo disminuye y después de 3
horas está en 2. Después de 5 1/2 horas de tiempo global
de reacción resulta finalmente una amina global con un
índice de amina de 18,93, que contiene 1,0 % en moles de
amina primaria, 92,7 % en moles de amina secundaria y 6,3
15 % en moles de amina terciaria.

Ejemplo 10

En el sistema de aparatos de circuito, descrito
en el ejemplo 1, se disponen previamente:

150,0 g = 0,573 moles de nitrilo graso de sebo (índice de
20 yodo 55, contenido de N según Kjeldahl 5,35 %),
50,0 g = 0,191 moles de alcohol graso de sebo hidrogenado
(índice de OH 214) y 11,7 g de un níquel Raney, húmedo con
agua, 70 % de contenido de níquel, correspondientes a 4 %
en peso, referido a la mezcla de reacción.

25 La cantidad de gas de circuito es de 500 litros/

1 kg.hora; el tiempo de reacción a 200°C es de 2 1/2 horas.
Durante este tiempo se introducen en el circuito 32,2 li-
tros de hidrógeno. En el circuito se efectúa un rápido
enriquecimiento de amoníaco, por ello una parte del gas
5 de circuito se conduce en el circuito secundario a través
de H_2SO_4 diluido, para mantener en el gas de circuito la
concentración de amoníaco entre 35 y 50 % en volumen. En
el ácido sulfúrico se determinan 0,102 moles de amoníaco,
en el agua de reacción (6,5 g) están contenidos 0,009 mo-
les adicionales de amoníaco. Después de este tiempo de
10 reacción resulta una amina global en un rendimiento de
97,9 % en peso con un índice de amina de 19,64, que consta
de 7,2 % en moles de amina primaria, 90,9 % en moles
de amina secundaria y 1,9 % en moles de amina terciaria
15 (índice de yodo 26). A continuación se conduce el gas de
circuito durante otra hora a través de ácido sulfúrico di-
luído, obteniéndose 0,097 moles adicionales de amoníaco,
además se introducen durante este tiempo 4,2 litros adi-
cionales de hidrógeno, no resulta agua de reacción adicio-
20 nal. Después de este tiempo resulta una amina con un ín-
dice de yodo residual de 4 y con un índice de amina de
18,31, que está exenta de amina primaria y consta en 97,6
% en moles de amina secundaria, el resto es amina terciaria.

25 Ejemplo 11

1 En el sistema de aparatos de circuito, descrito en el ejemplo 1, se disponen previamente:

50,0 g = 0,191 moles de nitrilo graso de sebo (índice de yodo 55, contenido de nitrógeno según Kjeldahl 5,35 %),

5 150,0 g = 0,572 moles de alcohol graso de sebo hidrogenado (índice de OH 214) y 5,7 g de níquel Raney, húmedo con agua, con un contenido de níquel de 70 % en peso, correspondientes a una proporción de níquel Raney de 2 % en peso, referidos a la mezcla de reacción.

10 La cantidad de gas de circuito es de 500 litros/kg.hora, la temperatura de reacción es de 200°C. Durante el tiempo de reacción se introducen continuamente en el circuito 10,5 litros de hidrógeno, adicionalmente se introducen en el circuito desde que se alcanza una temperatura de 140°C a lo largo de 1 1/4 horas desde un colector frigorífico 4,25 g = 0,241 moles de amoníaco. Durante el tiempo de introducción de amoníaco la concentración de amoníaco en el gas de circuito está comprendida entre 30 y 40 % en volumen, a continuación desciende hasta el final del tiempo de reacción después de 2 1/2 horas a 8 % en volumen. Después de este tiempo resulta una amina global en un rendimiento de 97,1 % en peso con un índice de yodo de 10 y un índice de amina de 19,07. Esta amina global contiene 3,9 % en moles de amina primaria, 91,7 % en moles de amina secundaria y 4,5 % en moles de amina terciaria.

1 ria. El gas de circuito se continúa recirculando a 200°C
durante 1 hora más y en este caso se conduce a través de
ácido sulfúrico diluido, para eliminar el amoníaco. Du-
rante este tiempo se introducen 1,4 litros adicionales de
5 hidrógeno. Resulta finalmente una amina con un índice de
yodo residual de 3 y con un índice de amina de 18,92, que
contiene 1,3 % en moles de amina primaria, 93,3 % en mo-
les de amina secundaria y 5,4 % en moles de amina terciaria.

10 Ejemplo 12

En el sistema de aparatos de circuito, descrito en el ejemplo 1, se disponen previamente:

92,5 g = 0,355 moles de nitrilo estearílico (contenido de nitrógeno según Kjeldahl 5,34 %),

15 107,5 g = 0,333 moles de alcohol behenílico (índice de OH 174) y

5,7 g de níquel Raney, húmedo con agua, contenido de níquel 70 %, correspondiente a 2 % en peso, referido a la mezcla de reacción.

20 Se ajusta una cantidad de gas de circuito de 500 litros/kg.hora y se calienta a 200°C, el tiempo de reacción es de 3,5 horas. Durante el calentamiento se introduce en el circuito a 140°C amoníaco gaseoso en una cantidad de 10 % del volumen de gas de circuito. Durante el
25 tiempo de reacción se introducen 18 litros de hidrógeno

1 en el circuito. La concentración de amoníaco, al alcan-
zarse la temperatura de reacción de 200°C, es de 39 % en
volumen, después de 1/2 hora de 28 % en volumen, después
5 de 1 hora de 15 % en volumen y al final del tiempo de reac-
ción de 3 % en volumen. Resulta una amina global en un
rendimiento de 97,2 % en peso con un índice de amina de
16,79, que consta de 1 % en moles de amina primaria, de
94,3 % en moles de amina secundaria y de 4,7 % en moles
de amina terciaria.

10. Ejemplo 13

En el sistema de aparatos de circuito, descrito
en el ejemplo 1, se disponen previamente:

105,0 g = 0,401 moles de nitrilo graso de sebo (índice de
yodo 55, contenido de nitrógeno según Kjeldahl 5,35 %),

15 95,0 g = 0,362 moles de alcohol graso de sebo hidrogenado
(índice de OE 212) y

17,2 g de cobalto Raney, húmedo con agua, contenido de co-
balto aproximadamente 70 % en peso, correspondiente a 6 %
en peso de cobalto, referido a la mezcla de reacción.

20 Después de llenar el sistema de aparatos con hi-
drógeno se ajusta una circulación de gas de circuito de
500 litros/kg.hora y se calienta a 180°C con agitación vi-
gorosa. A una temperatura de 140°C se introduce amoníaco
gaseoso en el circuito en una cantidad de 10 % del volu-
25 men de gas de circuito. El tiempo de reacción es de 8 ho-

1 ras, durante este tiempo se introducen 22,3 litros de hidrógeno. Inmediatamente después de alcanzar la temperatura de reacción la concentración de amoníaco en el gas
5 35 % en volumen, después de 5 horas de 21 % en volumen y al final de 5 % en volumen. Resulta una amina global en un rendimiento de 94,0 % con un índice de yodo de 20 y con un índice de amina de 17,97, que consta en 11,9 % en moles de amina primaria, en 86,4 % en moles de amina secundaria y en 1,8 % en moles de amina terciaria.

10

Ejemplo 14

En el sistema de aparatos de circuito, descrito en el ejemplo 1, se disponen previamente:

105,0 g = 0,401 moles de nitrilo graso de sebo (índice de yodo 55, contenido de nitrógeno según Kjeldahl 5,35 %),
15 95,0 g = 0,362 moles de alcohol graso de sebo hidrogenado (índice de OH 214) y 4 g de un catalizador de cromita de cobre, correspondiente al 2 % en peso, referido a la mezcla de reacción.

20

Cantidad de gas de circuito 500 litros/kg.hora, temperatura de reacción 250°C, tiempo de reacción 7 horas. A 140°C se añade amoníaco en una cantidad de 10 % del volumen de gas de circuito. Además se introducen durante el tiempo de reacción 20,9 litros de hidrógeno. La concentración de amoníaco aumenta lentamente, es después de 4,5 ho-

25

1 ras de 25% en volumen, y a continuación desciende de nuevo lentamente hasta 13 % en volumen al final de la reacción. Se obtiene una amina global con 88,5 % en peso de rendimiento, con un índice de yodo de 27 y con un índice
5 de amina de 16,38. Esta consta en 10 % en moles de amina primaria, en 82,3 % en moles de amina secundaria y en 7,7 % en moles de amina terciaria.

Ejemplo 15

10 Correspondiente al ejemplo 6, se hace reaccionar nitrilo octanoico y éter mono-n-butílico de tetraetilenglicol en el sistema de aparatos de circuito durante 8 horas a 200°C. La cantidad de gas de circuito es de 500 litros/kg.hora. El nivel de amoníaco en el gas de circuito
15 es, al comienzo de la reacción, de 46 % en volumen y desciende hacia el término de la reacción a 5 % en volumen. Se obtienen 93,3 % en peso de amina total con un índice de amina de 24,85. De éstos 3,7 % en moles son de amina primaria, 80,5 % en moles de amina secundaria y 15,8 % en moles de amina terciaria.

20 147,4 g de esta amina total se someten a una destilación fraccionada a 9 mm Hg de presión, obteniéndose las siguientes fracciones:

	<u>Temperatura de cabezas (°C)</u>	<u>Pesada (g)</u>
1	70 hasta 162	16,7
	162 hasta 165	14,1
	165 hasta 232	17,6
5	232 hasta 236	38,5
	236 hasta 275	19,9
	275 hasta 281	23,5
	Residuo	6,0
	Colector frigorífico	1,8
10		<u>143,1 g</u>

15 La fracción que hierve a una temperatura de cabezas de 232 hasta 236°C contiene, según análisis cromatográfico de gases, 95 % en peso del compuesto $C_{18}H_{17}NI-(CH_2CH_2C)_2$. El análisis cromatográfico de gases se realizó en una columna de 1,5 m de altura de 2 mm de diámetro, provista con un relleno de 5 % en peso de "Silicon Fluid QF₁" sobre "Cromosorg G-AW-DMCS" (obtenible de la firma Merck AG, Darmstadt); corriente de gas de soporte: 20 ml/min de nitrógeno; progresión de la temperatura: 20

20 80 hasta 250°C con un aumento de 2°C por minuto; volumen de muestras: 0,2 μ l.

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan 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:

10

1a.- Procedimiento para la preparación de aminas alifáticas secundarias a partir de nitrilos alifáticos y de alcoholes alifáticos en fase líquida haciendo pasar hidrógeno en presencia de catalizadores de hidrogenación y deshidrogenación a temperaturas elevadas y con evacuación del agua de reacción, que se caracteriza porque a temperaturas de 120 hasta 260°C, en condiciones prácticamente sin presión, alcoholes alifáticos de la fórmula

15

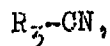


20

en que R_1 significa un radical alcoholo, alquenoilo o hidrocarbonado, varias veces insaturado etilénicamente, con 8 hasta 26 átomos de carbono, de cadena recta o ramificado, pero ramificado a lo sumo una vez en posición α , o un radical alcoxi-alcoholo de la fórmula $R_2(OX)_m$ - con un peso molecular de por lo menos 130, en que R_2 significa un radical alcoholo, alquenoilo o hidrocarbonado varias veces insaturado etilénicamente, con 1 hasta 26 átomos de carbono, de cadena recta o ramificado, X puede ser un ra-

25

1 dical $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ó $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ y m pue-
de ser un número entero o fraccionario entre 1 y 20, y
dentro de m pueden presentarse también combinaciones de
los radicales X, o mezclas de tales alcoholes, se ponen
5 en contacto íntimo con nitrilos alifáticos de la fórmula



en que R_3 significa un radical alcoholilo, alquienilo o hidro-
carbonado, varias veces insaturado etilénicamente, con 8
hasta 26 átomos de carbono, de cadena recta o ramificado
10 o el radical de un éternitrilo de la fórmula $\text{R}_4-(\text{OX})_n-$
 $-\text{O}(\text{CH}_2)_p-$ con un peso molecular de por lo menos 130, en
que R_4 significa un radical alcoholilo, alquienilo o hidro-
carbonado, varias veces insaturado etilénicamente, con 1
hasta 26 átomos de carbono, de cadena recta o ramificado,
15 X significa un radical con el significado mencionado ante-
riormente, n significa un número entero o fraccionario
comprendido entre 1 y 20 o cero, y p puede ser 1 ó 3, pu-
diendo estar presentes dentro de n asimismo combinaciones
de los radicales X, o con mezclas de tales nitrilos en
20 una proporción molar de alcohol : nitrilo de 90 : 10 has-
ta 10 : 90 con por lo menos 2 moles de hidrógeno por cada
mol de nitrilo, manteniéndose durante todo el tiempo de
reacción una concentración de amoníaco de 3 hasta 75 % en
volumen en el gas de reacción.

25

2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a,

27058

1 que se caracteriza porque durante todo el tiempo de reacción se mantiene una concentración de amoníaco comprendida entre 3 y 60 % en volumen en el gas de reacción.

5 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, que se caracteriza porque durante todo el tiempo de reacción se mantiene una concentración de amoníaco comprendida entre 3 y 50 % en volumen en el gas de reacción.

10 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, que se caracteriza porque la proporción molar de alcohol : nitrilo es de 70 : 30 hasta 30 : 70.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 2ª y 3ª, que se caracteriza porque la proporción molar de alcohol : nitrilo es de 60 : 40 hasta 40 : 60.

15 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª hasta 5ª, que se caracteriza porque el gas de reacción que consta de hidrógeno y de amoníaco, que puede contener eventualmente además 0 hasta 50 % en volumen de gas inerte, se conduce en circuito y se retira el agua de reacción desde el circuito.

20 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, que se caracteriza porque se retira del circuito en el desarrollo de la reacción discontinua o continuamente una parte del gas de circuito y se reemplaza por gas de reacción de nueva aportación, eventualmente con adición de gas inerte.

25

1 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª hasta 7ª, que se caracteriza porque para mantener la concentración de amoniaco se introduce por lo menos parcialmente desde fuera el amoniaco requerido.

5 9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª hasta 8ª, que se caracteriza porque se utilizan alcoholes y nitrilos de partida, que poseen un radical alcohilo, alqueno o hidrocarbonado, varias veces insaturado etilénicamente, con 16 hasta 22 átomos de carbono, de cadena recta o ramificado.

10 10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª hasta 8ª, que se caracteriza porque se utilizan alcoholes con el mencionado radical alcoxialcohilo y éternitrilos, en los que m es = 1 hasta 3 y n es = 1 hasta 3.

15 11ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª hasta 10ª, que se caracteriza porque se utilizan alcoholes y nitrilos, una o varias veces insaturados y porque después de terminada la formación de la amina secundaria se pone en contacto íntimo con la fase líquida hidrógeno puro, eventualmente con aumento de la presión a aproximadamente 4 hasta 10 bares.

20 12ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AMINAS ALIFATICAS SECUNDARIAS".

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

P-

Hoja núm. 53

1

Esta Memoria consta de cincuenta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

MADRID, 29. AGO. 1978

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder



24088

CGD.

FE DE ERRATAS.

La línea 19 de la página 27 de la Memoria descriptiva, debe decir:

"rias asimétricas conforme a la invención a la fórmula I,".

HMO/MLF.