

24/18



**Universidad Nacional Autónoma  
de México**

**Facultad de Química**

**"OBTENCION DE AMINAS PRIMARIAS, SECUNDARIAS Y  
TERCIARIAS A PARTIR DE NITRILO DE SEBO"**

**T E S I S**

Que para obtener el Título de  
**INGENIERO QUIMICO**

presenta

**RICARDO BLUMENKRON GARCIA**



**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D. F.

1988



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## C O N T E N I D O

	Página
CAPITULO I, INTRODUCCION	
Introducción .....	11
CAPITULO II, ANTECEDENTES	
Características generales de las aminas .....	13
-propiedades físico-químicas de las aminas grasas.	
Solubilidad .....	14
Tabla 2.1, Solubilidad de las aminas primarias en diferen tes disolventes .....	15
Tabla 2.2, Solubilidad a 30°C, aminas terciarias .....	17
Punto de ebullición .....	18
- tabla 2.3, temperatura de ebullición (°C), en relación a la presión y el número de átomos de carbonos de las ami nas primarias.	
Punto de solidificación .....	19
- tabla 2.4, punto de solidificación de las aminas grasas	
Basicidad .....	20
- tabla 2.5, pKb del amoníaco y de las aminas grasas en - agua a 25°C.	
Tabla 2.6, gramos necesarios de ácidos para neutralizar - 100 gramos de amina .....	21
Reacción con los ácidos .....	22
- formación de sal con ácido mineral.	
- formación de sal con ácido orgánico.	
Reacción con los halógenos de alquilo .....	23

Reacción con los oxidos de alquieno.....	25
Reacción de adición con un doble enlace .....	26
Reacción con el dióxido de carbono .....	27
Reacción con el disulfuro de carbono .....	29
Conversión en amidas .....	30
Obtención de nitrilos .....	31
Tabla 2.7, Punto de fusión de nitrilos alifáticos .....	32
Iminas .....	33
Principales empleos de las aminas grasas .....	34
CAPITULO III, DISCUSION Y RESULTADOS	
Aminas primarias .....	37
-estudio bibliografico	
Aminas secundarias .....	44
Condiciones de proceso obtenidas de patentes .....	47
Patentes consideradas sobre las aminas secundarias .....	48
Aminas terciarias .....	52
CAPITULO IV, PARTE EXPERIMENTAL	
Aminas primarias .....	56
Equipo utilizado .....	57
Procedimiento de hidrogenación .....	58
Comparación de diferentes catalizadores bajo condiciones equivalentes del proceso .....	60
-resultados	
-conversión a aminas primarias	
-velocidad de reacción	

Influencia de la presión de hidrogeno y amoniaco con una cantidad constante de agua (1%) .....	61
-influencia del contenido de agua a una presión constante de hidrogeno y amoniaco.	
Observaciones .....	62
Analisis del producto obtenido .....	63
Tabla 4.1, Influencia de la $P_{NH_3}$ a $P_{H_2} = 25$ atm .....	64
Tabla 4.2, Influencia de la $P_{NH_3}$ a $P_{H_2} = 33$ atm .....	65
Tabla 4.3, Influencia de la $P_{NH_3}$ a $P_{H_2} = 41$ atm .....	66
Tabla 4.4, Influencia del contenido de agua .....	67
Figura 4.1, Influencia de la $P_{NH_3}$ a $P_{H_2} = 25$ atm .....	68
Figura 4.2, Influencia de la $P_{NH_3}$ a $P_{H_2} = 33$ atm .....	69
Figura 4.3, Influencia de la $P_{NH_3}$ a $P_{H_2} = 41$ atm .....	70
Figura 4.4, Influencia de la $P_{H_2}$ a diferentes $P_{NH_3}$ Aminas primarias .....	71
Figura 4.5, Influencia de la $P_{H_2}$ sobre el tiempo de reacción, Aminas primarias .....	72
Figura 4.6, Influencia de la $P_{NH_3}$ sobre el tiempo de reacción de aminas primarias .....	73
Figura 4.7, Influencia del contenido de agua .....	74
Velocidad de reacción para diferentes catalizadores de aminas primarias .....	75
Aminas secundarias .....	76
Procedimiento en el cual se llevo a cabo la hidrogenación .....	78

Etapa de eliminación de amoniaco .....	80
- presión	
-venteo	
-temperatura	
Etapa de hidrogenación .....	81
-temperatura	
-venteo	
Comparación de los diferentes catalizadores bajo condi- ciones equivalentes .....	82
Resultados .....	84
-repetitividad de los resultados obtenidos	
Contenido de material no-amina .....	85
Análisis del producto obtenido .....	86
Tabla 5.1, comparación de los diferentes catalizadores...	87
Tabla 5.2, Influencia de la temperatura sobre la etapa- de hidrogenación .....	88
Tabla 5.3, Influencia de la temperatura en la etapa de- hidrogenación .....	89
Tabla 5.4, Influencia del venteo en la etapa de hidro- genación .....	90
Tabla 5.5, Hidrogenación y eliminación de amoniaco a- diferentes condiciones .....	91
Tabla 5.6, Comparación de diferentes catalizadores bajo- condiciones equivalentes .....	94
Figura 5.1, Comparación de diversos catalizadores bajo- condiciones equivalentes .....	97

Figura 5.2, Porcentaje de aminas primarias, secundarias y terciarias durante la etapa de eliminación de $\text{NH}_3$ .....	98
Figura 5.3, Porcentajes de aminas primarias, secundarias y terciarias durante la etapa de eliminación de $\text{NH}_3$ .....	99
Figura 5.4, Influencia de la temperatura en el tiempo de hidrogenación .....	100
Figura 5.5, Influencia de la temperatura en la conversión de amina total durante la etapa de hidrogenación.....	101
Figura 5.6, Influencia de la presión en la etapa de eliminación de amoniaco .....	102
Figura 5.7, Porcentaje de amina primaria durante la etapa de eliminación de amoniaco .....	103
Figura 5.8, Amina terciaria durante la etapa de eliminación de amoniaco .....	104
Aminas terciarias .....	105
-condiciones y catalizador utilizado para la obtención de aminas terciarias	
Proceso .....	106
Paso de aminación .....	107
Paso de metilación .....	108
Adición de formaldehído .....	109
<b>CAPITULO V, CONCLUSIONES</b>	
Aminas primarias .....	111
Aminas secundarias .....	113
Aminas terciarias .....	115

CAPITULO VI, APENDICES

Apéndice 6.1, Especificaciones del nitrilo de sebo .....	117
Apéndice 6.2, Autoclave .....	118
Apéndice 6.3, Procedimiento para obtener la cantidad - exacta de catalizador níquel raney y agua .....	119
Apéndice 6.4, Calculo de la cantidad necesaria de hidro- geno .....	120
Apéndice 6.5, Determinación de aminas primarias, secunda- rias y terciarias en una mezcla de aminas .....	122
Apéndice 6.6, Determinación de material no-amina .....	127
Apéndice 6.7, Diagrama de flujo .....	128
CAPITULO VII	
Bibliografía .....	130



## CAPITULO I

### INTRODUCCION

## INTRODUCCION

Las aminas grasas y sus derivados, destacan dentro de la familia de los tensoactivos y estos se caracterizan por presentar dentro de la misma molécula dos grupos con propiedades antagónicas:

- a) Un extremo hidrocarbonado denominado "hidrofobo" o "hidrófobo" por ser insoluble en agua y soluble en aceite.
- b) Otro extremo llamado "hidrófilo" debido a su afinidad por el agua.

En este caso, el radical hidrófobo esta formado por una cadena alifática de 12 a 20 átomos de carbono y el grupo hidrófilo por la función amina.

Estos derivados catiónicos, (aquellos que en solución forman iones resultando cargado positivamente el grupo hidrófilo de la molécula) ocupan un lugar cada vez más importante debido a las nuevas aplicaciones que van surgiendo y que, junto con las ya existentes, aportan un sin fin de soluciones a gran número de industrias.

El objeto del presente trabajo es la descripción de la obtención de aminas alifáticas primarias, secundarias y terciarias a través de la hidrogenación catalítica de nitrilo de sebo

## CAPITULO II

### ANTECEDENTES

## ANTECEDENTES

### 1) CARACTERISTICAS GENERALES DE LAS AMINAS

La substitución de átomos de hidrógeno del amoniaco - por radicales hidrocarbonados da lugar a las aminas, las - cuales pueden ser primarias, secundarias y terciarias se-- gun se haya reemplazado uno, dos o tres átomos de hidróge- no. Si los radicales son grupos alquilo se denominan alifá- ticas y si por lo menos uno de ellos es un grupo arilo se denominan aminas aromáticas.

Una amina tiene la formula general;

$RNH_2$	Amina primaria
$R_2NH$	Amina secundaria
$R_3N$	Amina terciaria

En donde "R" es un grupo alquilo o arilo

### 2) PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DE LAS AMINAS GRASAS

En el presente capitulo trataremos lo más representa- tivo de las aminas grasas industriales usadas como tenso-- activos. Estas aminas consisten en mezclas de aminas de --

distintas longitudes de cadena, la composición de las mezclas depende de los aceites o grasas de que provienen.

Las aminas grasas sufren las reacciones típicas de -- las aminas en general, por ejemplo; forman sales con los ácidos, carboxamidas con agentes acilantes, complejos con metales pesados, bases de Schiff con aldehídos, aminas terciarias etoxiladas con óxido de etileno y sales cuaternarias de amonio con halogenuros de alquilo.

#### SOLUBILIDAD

Las aminas son capaces de establecer puentes de hidrógeno con el agua, por lo que las aminas de seis átomos de carbono ó menos son bastante solubles en ella y posteriormente disminuye la solubilidad conforme aumenta el tamaño de la cadena.

Las aminas grasas son prácticamente insolubles en -- agua y son solubles en aceites minerales, hidrocarburos, alcoholes, eter, acetato de etilo, acetato de butilo, acetona, cloroformo y compuestos halogenados. La solubilidad en disolventes orgánicos, disminuye a medida que aumenta -- la longitud de la cadena hidrocarbonada. (tabla 2.1).

Las dimetil alquil aminas son mas solubles que las Me  
 til dialquil aminas.

TABLA 2.1

SOLUBILIDAD DE LAS AMINAS PRIMARIAS EN DIFERENTES DISOLVEN  
 TES (gramo de amina/100 gramos de disolvente).(Kirk y Oth-  
 mer, Enciclopedia de la Tecnologia Quimica).

BENCENO	Cadena alquiliica	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C
	C10	395	∞	∞	∞	∞
C12	72	277	∞	∞	∞	
C14	26.4	83	302	∞	∞	
C16	10	30.7	98	388	∞	
C18	4.2	14.8	52	273	1000	

CICLOHEXANO	Cadena alquiliica	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C
	C10	318	∞	∞	∞	∞
C12	57	230	∞	∞	∞	
C14	19.9	68	268	∞	∞	
C16	7.4	26.6	86	360	∞	
C18	2.8	13.2	42.9	144	940	

ISOPROPANOL	Cadena alquiliica	0°C	20°C	30°C	40°C	50°C
	C10	228	∞	∞	∞	∞
C12	75	492	∞	∞	∞	
C14	25.1	154	458	∞	∞	
C16	7.3	68	169	589	∞	
C18	0.5	30	86	228	1330	

TETRACLORURO DE CARBONO	Cadena alquímica	-20°C	0°C	20°C	30°C	40°C
	C10	10.5	57	∞	∞	∞
	C12	5.5	19.8	148	∞	∞
	C14	2.3	7.7	56	235	∞
	C16	0.5	3.2	21.2	73	334
	C18	0.1	0.6	7.7	27.9	120

ETER ETILICO	Cadena alquímica	-20°C	0°C	20°C	30°C	34.5°C
	C10	12.1	86	∞	∞	∞
	C12	5.4	22.6	275	∞	∞
	C14	0.2	5.8	71	273	703
	C16	---	0.2	18.4	72	135
	C18	---	---	4.4	22.7	46.8

ACETATO DE ETILO	Cadena alquímica	-20°C	0°C	20°C	30°C	40°C
	C10	14.8	69	∞	∞	∞
	C12	4.7	18.6	211	∞	∞
	C14	1.7	7.8	57	233	∞
	C16	0.3	3.2	19.7	63	295
	C18	---	0.9	9.5	27	100

METANOL	Cadena alquímica	0°C	20°C	30°C	40°C	50°C
	C10	550	∞	∞	∞	∞
	C12	196	930	∞	∞	∞
	C14	62	292	770	∞	∞
	C16	6.1	116	256	785	∞
	C18	0.6	15.6	95	266	1440

ETANOL	Cadena alquímica	0°C	20°C	30°C	40°C	50°C
	C10	350	∞	∞	∞	∞
	C12	115	660	∞	∞	∞
	C14	30	218	660	∞	∞
	C16	3	83	239	770	∞
	C18	0.1	7.2	75	280	1630

TABLA 2.2

SOLUBILIDAD A 30°C, AMINAS TERCIARIAS (Boletín técnico de Shell Chemical Company, SC:180-77).

DISOLVENTE	ALQUIL DIMETIL AMINA	DIALQUIL METIL AMINA
Agua	Insoluble	Insoluble
Alcohol isopropilico	Soluble	Soluble
Benceno	Soluble	Soluble
Acetona	Soluble	Soluble
Acetato de etilo	Soluble	Soluble
Aceite mineral	Soluble	Soluble
Tetracloruro de Carbono	Soluble	Soluble
Aceite Diesel	Soluble	Soluble
Keroseno	Soluble	Soluble



PUNTO DE EBULLICION

A medida que aumenta la cadena el punto de ebullición es más alto. (ver la siguiente tabla).

TABLA 2.3

TEMPERATURA DE EBULLICION (°C), EN RELACION A LA PRESION Y EL NUMERO DE ATOMOS DE CARBONO DE LAS AMINAS PRIMARIAS.

(Boletín Técnico de Shell Chemical Company).

No. de carbonos de la cadena alquilica	PRESION, mm Hg										
	1	2	4	8	16	32	64	128	256	512	760
6	-	-	-	-	--	47.7	62.5	79.1	98.1	119.4	132.7
7	-	-	-	-	53.8	67.3	81.8	99.8	119.7	143.4	156.9
8	-	35.2	46.6	58.9	72.1	86.6	102.8	121.1	141.5	164.9	179.6
9	-	51.5	62.9	75.6	89.4	102.8	122.2	141.2	162.8	187.3	202.2
10	56.3	66.9	78.4	91.2	105.6	121.4	138.8	158.3	180.2	204.9	220.5
11	69	80.3	91.9	105.1	120	136.7	155.3	175.7	198.4	224.9	241.6
12	81.4	93.5	106.3	120.5	135	152.3	171.2	191.8	214.9	242.1	259.1
13	97	108	120.8	134	150	167	186.2	207	230.9	258.2	275.7
14	109.2	120.9	133.6	147.8	163.4	181.4	201	222.9	246.6	274.2	291.2
15	120.5	132.3	145.5	160.1	176	194.6	214.5	236.9	261.7	289.7	307.6
16	131.8	143.9	157.6	172.7	189.4	208	228.2	250.7	275.8	304.6	322.5
17	143.2	155	168.6	183.9	200.6	219.3	240	262.3	288.1	317.6	335.9
18	153.2	166.1	180	195.5	212.3	232	---	---	---	---	343.8

## PUNTO DE SOLIDIFICACION

En general las aminas grasas de cadena saturada son sólidas y las de cadena insaturada, son líquidas o pastosas según su peso molecular y grado de insaturación.

TABLA 2.4

PUNTO DE SOLIDIFICACION DE LAS AMINAS GRASAS, °C. (Melvin J. Astle, Organica Industrial de Compuestos Nitrogenados).

CADENA ALQUILICA	Aminas Primarias	Aminas Secundarias	Aminas Terciarias
Octilo	----	14.62	----
Decilo	16.11	32.6	----
Dodecilo	28.32	46.95	15.7
Tetradecilo	38.19	60.62	----
Hexadecilo	46.77	67.03	----
Octadecilo	53.06	72.3	54

## BASICIDAD

Las aminas grasas son bases orgánicas y pueden considerarse como obtenidas por la substitución por grupos alquili-  
cos, de uno, dos o tres de los átomos de hidrógeno del amoniac-  
o. Su basicidad es mayor que la del propio amoniaco, --  
sin embargo, debido a que la solubilidad de estas disminuye  
al aumentar el tamaño de la cadena sus soluciones son menos  
alcalinas que las del amoniaco (ver tabla No. 2.5).

Las aminas grasas terciarias son bases orgánicas más -  
fuertes que las aminas primarias y tienen una alcalinidad -  
muy semejante a la de las aminas secundarias.

TABLA No. 2.5

pK<sub>b</sub> DEL AMONIACO Y DE LAS AMINAS GRASAS EN AGUA A 25°C.

CADENA ALQUILICA	pK <sub>b</sub>	Intervalo (moles/l)
Amoniaco	4.75	0.0008-0.016
Octil amina	3.35	0.0008-0.012
Decil amina	3.36	0.0008-0.012
Lauril amina	3.37	0.0008-0.008
Miristil amina	3.38	0.0008-0.008
Palmitil amina	3.39	0.0008-0.008
Estearil amina	3.40	0.0008-0.008

TABLA 2.6

GRAMOS NECESARIOS DE ACIDOS PARA NEUTRALIZAR 100 GRAMOS DE AMINA.

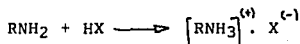
AMINA PRIMARIA	ácido clorhídrico al 36%	ácido acético	ácido laurico	ácido oleico	ácido estearico
AMINA DE SEBO	39.4	22.5	75	105.7	106.5
AMINA SECUNDARIA					
Dialquil amina de Sebo hidrogenado	21.3	12.2	40.6	57.3	57.7
AMINA TERCIARIA					
Metil dialquil amina de Sebo hidrogenado.	20.6	11.8	39.2	55.3	55.7

## REACCION CON LOS ACIDOS

Las aminas alifáticas son del mismo orden de basicidad que el amoniaco, a diferencia de las aromáticas que son aproximadamente  $10^6$  veces menos básicas.

Las aminas grasas reaccionan con los ácidos minerales y ácidos orgánicos formando la sal correspondiente, de acuerdo a las siguientes reacciones:

- 1) Formación de sal con ácido mineral.



La solubilidad de dichas sales en agua, disminuye al aumentar el peso molecular y el grado de saturación de las aminas. Así por ejemplo, observamos que mientras el clorhidrato de lauril amina es soluble en agua, el clorhidrato de estearil amina es insoluble o dispersable según la temperatura del agua y su concentración.

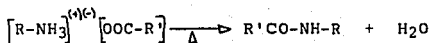
- 2) Formación de sal con ácido orgánico.



Las sales preparadas a partir del ácido carboxílico de bajo peso molecular -por ejemplo ácido acético o ácido fórmico- presentan cierta solubilidad o dispersabilidad de sus sales

en disolventes no polares

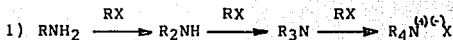
Una de las propiedades características de este tipo de sales, es la deshidratación intramolecular por calentamiento formándose la amida correspondiente.

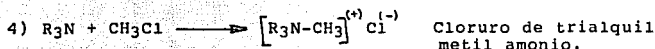


la tabla 2.6 muestra los gramos necesarios de diferentes ácidos para neutralizar las diferentes aminas industriales. Las reacciones anteriores se mostraron para aminas primarias pero se tienen los mismos resultados con las aminas secundarias o terciarias.

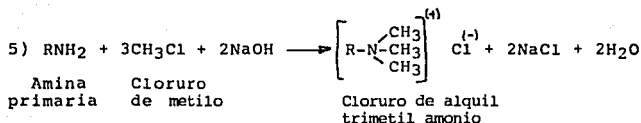
#### REACCION CON LOS HALOGENUROS DE ALQUILO

Las aminas grasas alifáticas al igual que el amoniaco, reaccionan con los halogenuros de alquilo para dar las sales cuaternarias de amonio.

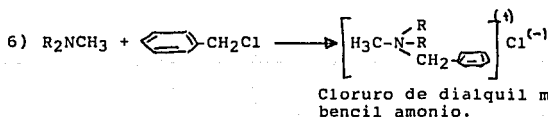




Un producto final similar puede obtenerse a partir de amina primaria con cloruro de metilo. La reacción no se puede detener a etapas intermedias, y el producto final es un cloruro de alquil trimetil amonio.



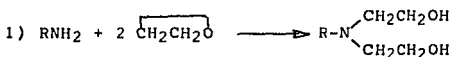
Otro método industrial para la obtención de sales cuaternarias de amonio es el de utilizar cloruro de bencilo.



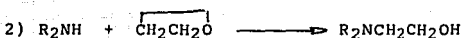
Estas sales son estables en solución alcalina y son agentes catiónicos típicos con acción tensoactiva.

## REACCION CON LOS OXIDOS DE ALQUILENO

Los oxidos de alquileo se adicionan directamente a las aminas grasas primarias y secundarias para dar respectivamente N,N- y N-hidroxi-alquilen aminas.



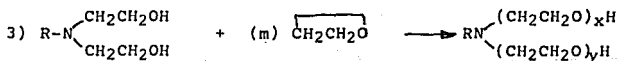
di(2-hidroxietyl) alquil amina.



Oxido de etileno

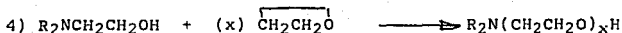
Estas aminas terciarias pueden reaccionar aún más con óxido de alquileo para producir polioxiálquilenos.

El curso exacto de la reacción y subsecuentes adiciones pueden variar con el reactivo utilizado y las condiciones de reacción.



$$m = x + y$$



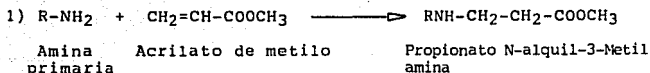


De esta forma se prepara toda una gama de agentes catiónicos y no-iónicos cuyo HLB (Balance Hidrofílico y Lipofílico) así como sus propiedades tensoactivas catiónicas y no-iónicas pueden controlarse por el número de moles de óxido de etileno agregado.

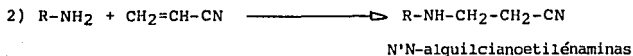
La solubilidad en agua de los compuestos oxietilena--dos está en función directa según el contenido de moles de óxido de etileno. Por lo general, los compuestos oxietilena--dos son solubles en agua a partir de 5 o 7 moles de óxido de etileno.

#### REACCION DE ADICION CON UN DOBLE ENLACE

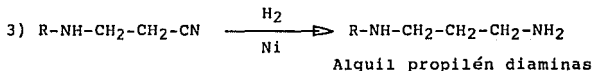
Las aminas grasas pueden reaccionar con un doble enlace de un nitrilo o compuesto carbonílico,  $\alpha, \beta$  insaturado y con otros compuestos insaturados similares. Esta propiedad química se aprovecha para preparar poliaminas y compuestos anfotéricos.



Cuando el compuesto insaturado es el acrilonitrilo, se ---  
obtienen diaminas (alquil propilen aminas).



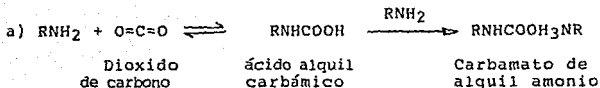
las cuales al ser reducidas catalíticamente con hidrógeno, dan  
lugar a la formación de N-alquil propilen diaminas, en don-  
de "R" puede ser un grupo graso de coco o sebo, etc.



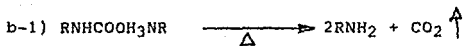
#### REACCION CON EL DIOXIDO DE CARBONO

Las aminas grasas primarias y secundarias reaccionan  
fácilmente con el dióxido de carbono para formar ácido car-  
bámico, el cual reacciona nuevamente con la amina para dar-  
nos finalmente carbamatos de alquil amonio, esta reacción  
se lleva a cabo a temperatura ambiente. El carbamato apare-

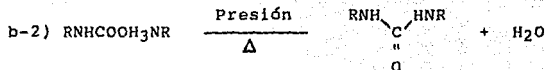
ce como una capa blanca cerosa en la superficie de las aminas en contacto con el aire.



Los carbamatos son inestables y se descomponen a 100°C regenerando la amina correspondiente y desprendiendo de nuevo el dióxido de carbono.



Cuando la reacción se realiza a ciertas condiciones de temperatura y presión, el carbamato se deshidrata y así obtenemos ureas substituidas.

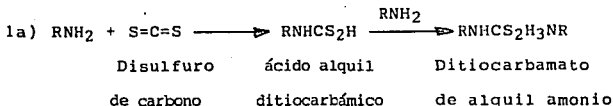


También podemos obtener ureas substituidas reaccionando la amina primaria con isocianatos

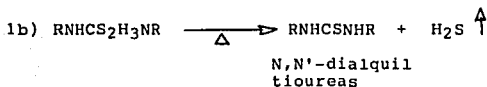


REACCION CON EL DISULFURO DE CARBONO.

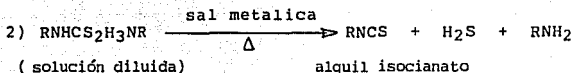
Similarmente, las aminas grasas primarias reaccionan con el disulfuro de carbono para darnos ditiocarbamatos de alquil amonio. La reacción se lleva a cabo en solución de alcohol o eter.



Comparando la obtención de carbamatos a partir de dióxido de carbono, aquí no obtenemos una reacción reversible.

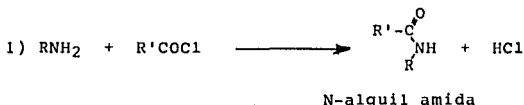


La misma reacción la llevamos a soluciones diluidas en presencia de sales de metales pesados. obtenemos alquil isocianatos y amina primaria como también sulfuro de hidrógeno. Mientras que las dialquil tioureas son sólidas, los isocianatos son líquidos de alto punto de ebullición. Las aminas secundarias reaccionan con el disulfuro de carbono en la misma forma como en las reacciones 1a y 1b.



### CONVERSION EN AMIDAS

Los agentes acilantes reaccionan con las aminas primarias o secundarias. El resultado es una amida que tiene un grupo alquilo(s) y radical acilo, estas reacciones se llevan a cabo en la presencia de un alcali o amina terciaria con disolvente. La reacción 1b puede ser utilizada en la determinación de aminas terciarias de una mezcla de aminas -- primarias, secundarias y terciarias.



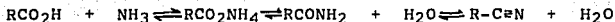
Las aminas terciarias, aunque son básicas no son capaces de dar amidas, probablemente porque no pueden perder un protón (para estabilizar el producto), luego de unirse a un carbono o azufre.

## OBTENCION DE NITRILOS

En los últimos 50 años, se han producido industrialmente nitrilos a partir de ácidos grasos, en procesos continuos o estacionarios. La reacción es la siguiente:



Si bien parece ser una reacción simple, se ven involucradas varias etapas:



En esta secuencia de reacciones reversibles el agua formada debe ser eliminada continuamente para minimizar el contenido de impurezas en el producto final. Por lo general los productos indeseables son las amidas que no se transformaron.

TABLA 2.7

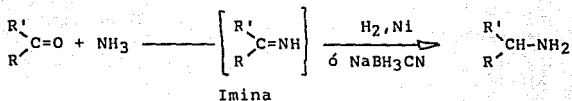
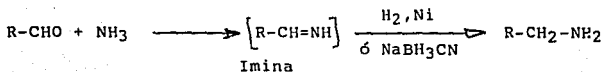
PUNTO DE FUSION DE NITRILOS ALIFATICOS. (Kirk-Othmer, Enciclopedia de la Tecnologia Quimica, Vol. 2, 3ra. Ed. 1978 -- pags. 259-271).

No. de átomos de carbonos	Punto de Fusión (°C)
4	-112.6
5	-96
6	-79.4
8	-45.6
9	-34.2
10	-14.46
12	4.02
14	19.25
16	31.4
18	40.80
20	48.5-49.5
22	53.5-54.5
25	58-59
26	61-62

## IMINAS

Las aminas reaccionan con los aldehídos y las cetonas formando productos denominados iminas (o bases de Schiff). Las iminas son con frecuencia poco estables, aunque son importantes intermediarios en algunas reacciones.

La formación de iminas es catalizada por ácidos diluidos, la reacción transcurre en general más aprisa a un pH de 3 a 5. Al incrementar la acidez ( $\text{pH} < 3$ ) o disminuirla ( $\text{pH} > 5$ ) disminuye la velocidad de la reacción.





## PRINCIPALES EMPLEOS DE LAS AMINAS GRASAS

Las aminas grasas son convertidas en sales transformándose en típicos tensoactivos catiónicos. Una de las características más importantes de dichos tensoactivos catiónicos es la tendencia a la absorción formando un recubrimiento hidrófobo protector y evitando al máximo los puntos de contacto con lo que impiden posteriores intercambios de humedad, por lo anterior se consideran a las aminas grasas como formadoras de película.

Los materiales donde los compuestos catiónicos se fijan son los siguientes:

**Proteínas:** Lana, cabello y cuero.

**Fibra sintética:** Poliacríficas, a base de poliéster, poliámídicas, de acetato y rayón, plásticos deformables y filmógenos como polietileno acetato de polivinilo, cloruro de polivinilo, resinas fenólicas y de urea, así como ciertos copolímeros.

**Silicatos:** Cuarzo, vidrio, arena, además de carbonato cálcico y otras piedras. Materiales básicos y ácidos de las más diversas naturalezas como pigmentos, metales y sales de potasio.

Un segundo empleo de las aminas primarias es el ser materia prima para la obtención de derivados. Las aminas primarias y sus correspondientes sales son empleadas como colectores de minerales en los procesos de flotación de diversos materiales, tales como calaminas pobres y fosfatos.

FOSFATOS (donde dichas sales pueden ser acetatos, cloruros o sulfatos).

Para la flotación por espuma de residuos de vidrio de desechos municipales son empleadas aminas primarias y secundarias junto con keroseno y aceite de pino.

Dada su facilidad para formar películas hidrofóbicas - las aminas primarias de sebo son empleadas como agentes antiapelmazantes y antipolvo en el almacenaje de fertilizantes y sales higroscópicas.

Son fácilmente solubles en aceites y su afinidad y --- adherencia a las superficies metálicas sugiere su empleo directo o indirecto en la industria petrolera y de tratamiento de metales, especialmente en la formulación de aditivos para la gasolina, diesel y lubricantes. La amina primaria - de sebo, es la base emulsificante para la formación de ---- "emulsiones inversas" empleadas en los lodos de perforación.

## C A P I T U L O   I I I

### D I S C U S I O N   Y   R E S U L T A D O S

## AMINAS PRIMARIAS

### ESTUDIO BIBLIOGRAFICO

Un estudio de la literatura del Chemical Abstract desde 1967 hasta junio de 1974 no se encontró artículo sobre el tema de hidrogenación de nitrilos grasos. Sin embargo, existen un buen número de patentes, de las cuales se pudo obtener la siguiente información:

- 1.- La conversión a aminas primarias se incrementa si se -- agrega agua, amoniaco o hidróxido de sodio.
- 2.- El uso de hidróxido de sodio es necesario para minimi--zar la formación de residuos indeseables en la amina.
- 3.- En la mayoría de las patentes recomiendan utilizar como catalizador Ni-reney o Cobalto.
- 4.- Se encontró un amplio intervalo de temperatura (50-300 grados centígrados pero por lo general se menciona de 130-140°C como el óptimo a la reacción.
- 5.- También se mencionan presiones arriba de 500 atm, pero se hace énfasis en presiones de 15-50 atm como las mas adecuadas.

Se enlistan a continuación los datos obtenidos de diversas patentes sobre condiciones de reacción:

1.- Young e.o. Armour Comp. US Patent 2.287.219 H.P.

Hidrogenación de nitrilos grasos (con más de 6 átomos de carbono) para la obtención de aminas primarias en presencia de agua y/o materiales alcalinos como sosa y amoniaco.

Catalizador	Níquel Raney. 0.3% de Ni.
Temperatura	130-140°C.
Presión	Presión total 200 psi; presión de amoniaco 50 psi.
Tiempo de reacción	Aproximadamente dos horas.
Contenido de agua	1-2%
Hidróxido de sodio	0.1-0.5%

La conversión a aminas primarias se incrementa (aprox. de 50-60%) si el agua esta presente; en condiciones alcalinas la conversión se incrementa de 70-80%.

Amoniaco + agua da rendimiento muy pobre en comparación cuando se utiliza amoniaco + sosa.

2.- N. Waddleton, British Patent 1321981, Julio 4, 1973.

Hidrogenación de nitrilos grasos para la producción de amina primaria en condiciones drásticas de presión en presencia de 0.5% de amoniaco en fase acuosa. El uso de so sa cáustica durante la hidrogenación se recomienda teniendo en cuenta que esto dejará residuos indeseables en la -- amina provocando una difícil separación.

Catalizador	Niquel raney.
Temperatura	125-145°C.
Presión	Presión total 500 psi; presión de amoniaco mayor de 150 psi.
Agua	0.25-5.0% por peso de nitrilo.
Conversión de amina primaria	mayor de 95%.

3.- W.R. Grace & Co. French Patent 2149987, Marzo 1973.

Hidrogenación de nitrilos grasos para la producción de amina primaria con ayuda del catalizador Ni-raney.

El uso de catalizador de cobalto raney tiene la ventaja de no utilizar amoniaco para obtener buena conversión de aminas primarias.

El cobalto raney es recomendado en la hidrogenación de nitrilos insaturados.

Catalizador            Cobalto raney, aprox. 76-82% como Co.  
Temperatura            120-200°C, preferentemente 140-180°C.  
Presión                14-42 kg/cm<sup>2</sup>, preferentemente 21-35 kg/cm<sup>2</sup>

La patente describe algunos ejemplos de la influencia de la activación del catalizador con sosa cáustica durante la hidrogenación.

4.- W. Schmidt-1. G Farbenind: A.G. US Patent 2.160.578. - mayo 30, 39.

Hidrogenación de nitrilos (con más de 6 átomos de carbono) en presencia de amoníaco o amina primaria o secundaria con menos de 6 átomos de carbono por ejemplo metil amina, Etil amina, etc.

Catalizador            Cobalto, cobre y níquel. Especialmente catalizadores para la conversión de ácidos grasos a alcoholes se han obtenido muy buenos resultados.  
Temperatura            50-250°C.  
Presión                Arriba de 30 atm, presiones muy elevadas -- (arriba de 500 atm) y temperaturas bajas. - Presión parcial del amoníaco es variable. A presiones elevadas de amoníaco la temperatu

ra podría ser aprox. la temp. crítica del amoniaco (130°C)

Conversión            Arriba de 90% de amina primaria.

5.- W. Schmidt, L.G. Farbenind A.G. US Patent 2.165.515, -  
July 11, 1939.

Hidrogenación de nitrilos de más de 5 átomos de carbono.

Catalizador            Cobalto o cobalto/cobre como óxido reducido.

Temperatura            50-300°C.

Presión                25-500 atm. Solamente se puede utilizar hidrógeno o mezcla de hidrógeno con nitrógeno o vapor.

La hidrogenación puede concluir en presencia de algún solvente que afecte la reacción, reaccionando con la amina -- primaria, por ejemplo ciclohexanol.

6.- Henkel & Cie.G. British Patent 1153919, Dec. 1967,

Hidrogenación continua de nitrilos de 4 a 24 átomos de carbono para la producción de aminas primarias.

Catalizador            Zinc/aluminio en forma de óxido.

Temperatura            220-400°C.

Presión                50-400 atm, hidrógeno mezclado con 3 a -



15% en volumen de amoniaco.

7.- Chemcell Ltd, Montreal. Canadian Patent 853748, October 1970.

Hidrogenación continua de nitrilo, de 4-20 átomos de - carbono para obtener amina primaria en presencia de amoniaco.

Catalizador      Níquel raney, platino y óxido de cobalto o paladio.

Temperatura      50-200°C, preferentemente 120-140°C.

Presión            500-1100 psi, preferentemente 600 psi.

Amoniaco         0.5-8.0 mol/mol de nitrilo; se recomienda - 1.5-2.0 mol/mol de nitrilo.

8.- Toyo Rayon Kabwhihi Karshaw, French Patent 1530809, -- May 20, 1968.

Hidrogenación de nitrilos para la obtención de aminas primarias en presencia de sosa cáustica, aluminio, agua y - disolvente orgánico inerte.

Catalizador      Ni-raney, Cobalto raney.

                  Concentración: 0.1-5.0% por peso de nitrilo.

                  La cantidad mínima, 0.1% en peso como  $Al_2O_3$ .

Sosa cáustica    0.0001-0.5 mol/mol de nitrilo.

Solvente inerte                      Metanol, etanol.

9.- Charbonnages de France, French Patent 2063378, June --  
1971.

Hidrogenación de nitrilos (4 átomos de carbono máximo)  
para la producción de amina primaria en presencia de amoniac--  
niaco.

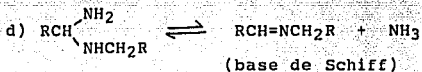
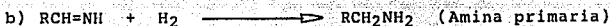
Catalizador                      Níquel Raney.

Temperatura                      Mayor de 40°C.

Presión                              Mayor de 30 kg/cm<sup>2</sup>, presión de amoniaco  
aproximadamente 15 kg/cm<sup>2</sup>.

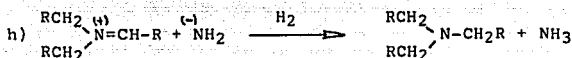
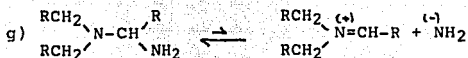
## AMINAS SECUNDARIAS

Hay reimpressiones de Von Braun (1923) y Adkins (1955) tratando el siguiente modelo de reacción para obtener aminas secundarias:

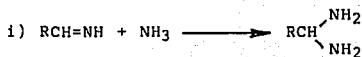


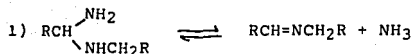
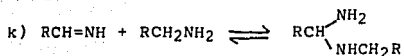
La imina es un intermediario (a) que reacciona con la amina primaria para dar un nuevo intermediario (c). Este último se convierte a una base de Schiff (d), la base de Schiff es hidrogenada para obtener finalmente la amina secundaria (e).

Este modelo de reacción fué propuesto por Von Braun y confirmado para nitrilos alifáticos por Adkins. De acuerdo a esta teoría las aminas terciarias se forman mediante la -reacción de la imina y la amina secundaria.



El amoniaco es un subproducto en la formación de la -amina secundaria, por lo tanto deberá desalojarse. Ya que en este caso se quiere amina secundaria como producto principal, se debe evitar las reacciones (i) y (j) y favorecer las reacciones (k) y (l); esto se logra eliminando el amoniaco formado en la reacción (j).





A temperaturas altas, arriba de 150°C, las amina primarias no son estables y las aminas secundarias se ven favorecidas, siempre y cuando se elimine el amoniaco.



Las aminas terciarias pueden ser formadas a partir de aminas primarias y secundarias a temperaturas altas.



## CONDICIONES DE PROCESO OBTENIDAS DE PATENTES

De la información encontrada en patentes y libros se encontró las siguientes condiciones:

CATALIZADOR	Ni-raney, Ni o Co sobre soporte, óxido de cromo-cobre generalmente cualquier catalizador para la hidrogenación.
CONCENTRACION DEL CATALIZADOR	0.3-5.0%
TEMPERATURA	150-240°C

La reacción puede llevarse a cabo en dos pasos:

- 1.- 100-200°C (hidrogenación)
- 2.- 120-250°C (eliminación de amoniaco)

PRESION	Se mencionan presiones por arriba de 300 atm, pero las presiones recomendadas son: PASO 1; 7-35 atm PASO 2; presión atmosférica.
VENTEO	La mezcla de gases se ventea continuamente o a intervalos regulares.
TIEMPO DE REACCION	Arriba de 14 horas.

## PATENTES CONSIDERADAS PARA OBTENER AMINAS SECUNDARIAS

- 1.- H.P. Young Jr., Armour and Comp. US Patent 2355356 Chicago. Aug 8, 1944.

Hidrogenación de nitrilos grasos (más de 6 átomos de carbono) para la producción de aminas secundarias con venteo continuo de gases provenientes de la cámara de reacción

**Catalizador:** Cualquier catalizador adecuado para la hidrogenación.

**Temperatura:** Dos etapas;

1.- 140-160°C

2.- 200-250°C

**Presión:** Utilizando venteo regular de los gases provenientes de la cámara de reacción la presión puede ser 3.5 a 14 atm. La reacción se inicia a presión alta (cerca de 10.5 atm) y reducida a cero o a presión atmosférica durante la segunda parte de la reacción.

2.- S.H. Shapiro, Armour Comp. Chicago 12 Febr. 1957, US -  
Patent 2781399.

Hidrogenación de nitrilos alifáticos de 8 a 22 átomos de carbono. La cantidad de agua en la mezcla de reacción - puede ser aproximadamente de 0.3% en peso.

Catalizador: Níquel raney; 0.3-3% como níquel.  
Temperatura: Dos etapas; 1.- 130-160°C  
2.- 175-198°C  
Presión: Paso 1; 7-35 atm, sin venteo. El amoniaco es dejado en el sistema.  
Paso 2; Ventear el amoniaco formado en - la primera etapa y continuar la reacción cerca de presión atmosférica; alternando venteo con hidrogenación.  
Conversión: Arriba de 93% de amina secundaria. La -- conversión de amina secundaria decrece - si en la mezcla de reacción hay presen- cia de agua o hidróxidos.

Para obtener un buen color en el producto formado es necesario agregar algún blanqueador por ejemplo carbón ac- tivado; 1-3%. De preferencia en la mezcla de reacción.



3.- Armour and Comp. British Patent 773,432. 9 May 1955.

Hidrogenación de nitrilos saturados o insaturados con 8 a 22 átomos de carbono, para la producción de aminas secundarias saturadas o insaturadas.

Catalizador: Catalizador de cobre-cromo; 1.5%  
Temperatura: 140-240°C  
Presión: 7-70 atm; ventear hasta eliminar completamente los gases y después regresar nuevamente a la presión de trabajo. El venteo continuo de la mezcla  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  también es factible.  
Conversión: 85-95%.

La formación de aminas terciarias se puede suprimir - si durante la hidrogenación esta presente pequeña cantidad de agua o hidróxidos.

4.- Farbwerke Hoechst A.G. Deutsches Offenlegungsschrift -- 1941292, 11 May 1971.

Hidrogenación continua de nitrilos alifáticos saturados e insaturados (8-22 átomos de carbono) para obtener -- aminas secundarias utilizando equipo especial.

**Reacción en dos etapas:** 1.- Hidrogenación para producir aminas primarias, secundarias y terciarias.  
2.- Eliminación de amoniaco para obtener amina secundaria.

**Catalizador:** Etapa 1; Cobalto o níquel sobre - algun soporte.  
Etapa 2; Cobre-cromo potasio o cobre-cadmio.

**Temperatura:** Etapa 1; 100-200°C  
Etapa 2; 120-220°C

**Presión:** Etapa 1; 100-300 atm.  
Etapa 2; 0-50 atm.

**Conversión** 80-90% de amina secundaria.

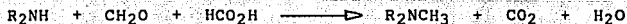
## AMINAS TERCIARIAS

Los procesos convencionales encontrados presentan problemas que van desde una alta presión requerida para la hidrogenación, la utilización de aparatos costosos y la operación y mantenimiento de los mismos.

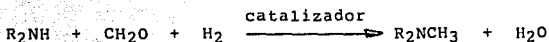
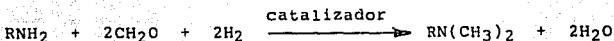
Si la hidrogenación se realiza a presiones bajas con el fin de evitar los problemas mencionados anteriormente, nos encontramos con un tiempo de reacción largo y la generación de productos indeseables.

En la literatura encontrada, para la obtención de aminas terciarias metiladas tenemos lo siguiente:

1.- Alquilación de la amina con formaldehído y ácido fórmico como un agente de reducción (Reacción de Leuckart).



2.- Alquilación de la amina con formaldehído, hidrógeno y algún catalizador como agente reductor.



De acuerdo a este método que es el utilizado en este trabajo, se encontró únicamente dos patentes relacionadas con la obtención de aminas terciarias:

a) Armour and Comp. Chicago, U.S. Patent 3.136.819

Preparación de metil amina alifática terciaria

Temperatura: 50-175°C, preferentemente a 110°C.

Presión: 100-250 psi.

Formaldehído: Polímero lineal, paraformaldehído o en solución con metanol. Preferentemente emplear el formaldehído a 55% en peso de la solución de la mezcla del monómero y polímero en metanol y agua.

Catalizador: Utilizar un catalizador para la hidrogenación, por ejemplo, níquel raney 0.1 a 1% en peso.

Catalizador adicional: 0.5-3% en peso de un ácido débil; Se recomienda un catalizador ácido como el ácido acético glacial. Este catalizador

adicional ayuda a la formación de buenos porcentajes de --  
rendimiento.

Tiempo de reacción: El tiempo de reacción depende de la -  
velocidad con que añada el formaldehí  
do y esto requiere de 1 a 6 hrs. En -  
general, la reacción puede terminar a  
las 3 hrs.

b) Sharples Chemical Inc. U.S. Patent 2.373.705

Obtención de amina mediante la reacción de aldehído -  
alifático con hidrógeno.

Temperatura: 50-250°C.

Presión: 35-140 atm.

Aldehído: Se recomienda cualquier aldehído alifá-  
tico; el aldehído se introduce progresi  
vamente en la mezcla de reacción.

Catalizador: Se recomienda cualquier catalizador ap-  
to para la hidrogenación.

Tiempo de  
reacción : El tiempo de reacción depende de la ve-  
locidad a la que se le añada el aldehí-  
do.

## C A P I T U L O   I V

### PARTE EXPERIMENTAL

## AMINAS PRIMARIAS

La experimentación se realizó con nitrilo de sebo proporcionado por Jetco Chemical, Inc. (ver apéndice 6.1, pág. 117). Se trabajó a una temperatura de 140°C, velocidad de agitación 1000 RPM y 0.5 gramos de catalizador (0.4% como níquel).

Durante la experimentación, se analizaron las siguientes condiciones:

- a) Presión de hidrógeno (25-41 atm).
- b) Presión de amoníaco (6-12 atm).
- c) Contenido de agua (0-5.5% en peso)
- d) Catalizador: Ni-2505p spec 204 (Ni/tierra diatomácea).  
Ni-0205p spec 205 (Ni,Zr/tierra diatomácea).  
Catalizador competitivo (Se entiende como "catalizador competitivo" el catalizador usado por compañías que producen el mismo tipo de amina a partir de materias primas similares a las nuestras.  
Níquel Raney.

## EQUIPO UTILIZADO

Se utilizó un autoclave con capacidad de 1 litro, con máxima presión y temperatura de trabajo de 330 atm y de -- 350°C respectivamente.

El autoclave consta de un agitador (ver apéndice 6.2, pág. 118) y termostato. Para enfriar el autoclave se introduce aire o agua dentro de la chaqueta.

La temperatura se mide por medio de un termocople de Cromo-Aluminio (Southern Thermocoax, type 2AB AC 15).

El hidrógeno se obtiene directamente del cilindro, el cual posee una presión de 300 atm la que se reduce aproximadamente a 5 atm por encima de la presión de trabajo.



## PROCEDIMIENTO DE HIDROGENACION

500 gramos de nitrilo y 0.5 gramos de catalizador, --  
conteniendo 0.4% de Ni se carga en el autoclave y se agre-  
ga la cantidad necesaria de agua (para el catalizador de -  
Níquel-raney ver apéndice 6.3, pág. 119).

Se prepara el termocople, el agitador magnético, tube-  
rias de hidrógeno, amoniaco y demás accesorios. El agita-  
dor magnético se encendio con 1000 RPM.

Se purga el autoclave por tres ocasiones con gas amo-  
niacal cerca de 7 atm para eliminar el aire.

La saturación del nitrilo con el amoniaco toma de 10  
a 15 minutos pero algunas veces este tiempo disminuye al -  
aumentar la velocidad de agitación. Después de la satura--  
ción (presión aprox. de 6-8 atm) la mezcla se lleva a la -  
temperatura de reacción (140°C), una vez llegada a esta --  
temperatura se introduce el hidrógeno.

El consumo de hidrógeno (ver apéndice 6.4, pag. 120)  
se mide cada 15 minutos y cuando la presión decrece a me-  
nos de una atmósfera se considera la reacción completa. Se  
interrumpe la corriente eléctrica, se libera la presión --

del autoclave hasta 1 atm y se conecta el sistema de enfriamiento.

El producto obtenido se funde, se filtra con un papel filtro Whatman no. 4 a 70°C y se analiza (ver apéndice 6.5 pág. 122).

El autoclave se limpia con alcohol isopropílico, acetona y se seca con aire.

#### NOTA

Especial énfasis se debe tener en no dejar nitrilo -- sin reaccionar, esto se logra de la siguiente manera:

Al final de la reacción la mezcla hidrógeno-amoniaco se ventea y se incrementa nuevamente la presión utilizando unicamente hidrógeno de 30 a 40 atm. Si en 6 minutos no se observa algún decremento de presión, se confirma el fin de la reacción. Esto, además el hecho de considerar la reacción completa al momento de tardar más de 20 minutos en decrecer la presión una atmósfera como se menciona en el apéndice 6.4, pág. 120.

## COMPARACION DE DIFERENTES CATALIZADORES BAJO CONDICIONES EQUIVALENTES DEL PROCESO.

Dos catalizadores de United Catalyst, Níquel raney y el catalizador competitivo a presión de hidrógeno de 25 atm y 12 atm de presión de amoniaco.

### RESULTADOS

#### CONVERSION A AMINA PRIMARIA

- a) Ni-2505p spec 204, da alta conversión a amina primaria.
- b) Ni-0205p spec 205, da baja conversión de amina primaria
- c) Tanto el Ni-0205 spec 205 como con el catalizador competitivo se obtiene una conversión de casi 100% de amina total.

#### VELOCIDAD DE REACCION

Durante la hidrogenación, el hidrógeno consumido es medido cada 15 minutos. En la figura 4.8, pág. 75 se indican los resultados para los diferentes catalizadores a presión de hidrógeno ( $P_{H_2}$ ) de 25 atm,  $P_{NH_3} = 12$  atm y con 1% de agua.

INFLUENCIA DE LA PRESION DE HIDROGENO Y AMONIACO CON UNA CANTIDAD CONSTANTE DE AGUA (1%).

Se examina la influencia de la presión del amoniaco en tres diferentes presiones de hidrógeno con el catalizador - Ni-2505p spec 204 (ver tablas 4.1, 4.2 y 4.3, págs. 64, 65 y 66 respectivamente).

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE AGUA A UNA PRESION CONSTANTE DE HIDROGENO Y AMONIACO.

Utilizando el catalizador Ni-2505p spec 204, se analiza la influencia del contenido de agua a una presión de hidrógeno de 25 atm y 12 atm de amoniaco y los resultados son los siguientes (ver tabla 4.4, pág. 71 y figura 4.7, pag. - 74).

- a) La conversión de amina total decrece con el incremento del contenido de agua.
- b) La producción de amina primaria se incrementa cuando el porcentaje de agua aumenta, a un máximo de 1.0%.
- c) Decrece el peso combinado (peso molecular promedio) al momento de aumentar el contenido de agua.

En algunas hidrogenaciones, especialmente aquellas con alto contenido de agua, se obtienen bajos porcentajes de --

conversión (ver la siguiente tabla):

CORRIDA NUMERO	CATALIZA- DOR	P <sub>H</sub> (atm)	P <sub>NH</sub> (atm)	AGUA (%)	AMINA TOTAL (%)
840425	Ni-2505p	25	12	5.5	93.1
840513	Ni-2505p	25	12	2.5	94
840512	Ni-2505p	25	12	1	92
840417	Ni-2505p	25	12	1	96.8
840528	Ni-2505p	25	12	1	96.7
840530	Ni-2505p	25	12	1	98.7
840614	Ni-0205p	25	12	5.5	91
840616	Ni-0205p	25	12	2.5	90

En todas las pruebas donde se utiliza el catalizador - Ni-2505p spec 204 con 1% de agua da una conversión aceptable de amina total.

#### OBSERVACIONES

Las pruebas para observar la repetitividad de los resultados obtenidos son en general satisfactorios, ver tabla 4.2, pág.65 .

La repetitividad en la conversión de amina primaria es

buena no obstante, algunas diferencias en el tiempo de ---  
reacción. Estas diferencias pudieron deberse a las varia--  
ciones en el procedimiento de hidrogenación, por ejemplo -  
la corrida No. 840414 nos da un tiempo de reacción grande,  
mientras que la corrida No. 840527 se obtiene un tiempo de  
reacción corto.

#### ANALISIS DEL PRODUCTO OBTENIDO

Se determina la conversión a amina total en terminos  
de amina primaria, secundaria y terciaria (ver apéndice --  
6.5, pág. 122). En base al siguiente método:

- 1.- Titulación con ácido clorhídrico-alcoholico
- 2.- Determinación del contenido total de amina.
- 3.- Determinación del contenido de amina secundaria y ter-  
ciaria después de eliminar la amina primaria reaccion-  
andola con salicilaldehído.
- 4.- Determinación del contenido de amina terciaria después  
de eliminar las aminas secundarias y primarias hacien-  
dolas reaccionar con isocianato de fenilo.

Este método también nos da el peso molecular promedio  
por esto es llamado peso combinado.

TABLA No. 4.1

INFLUENCIA DE LA PRESION DE AMONIACO A  $P_{H_2} = 25$  atm

temperatura de reacción = 140°C

(ver figura 4.1)

Corrida No.	840812	840512	840422	840418	840928
Catalizador	Ni-2505p	Ni-2505p	Ni-2505p	Ni-2505p	Ni-2505p
Niquel, (%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Presión total, (atm)	31	34	37	37	37
Presión hidrógeno, (atm)	25	25	25	25	25
Presión amoniaco, (atm)	6	9	12	12	12
Agua, (%)	1	1	1	1	1
Peso combinado	286	267.2	264.3	263	265
Tiempo de reacción, (min)	165	230	255	238	240
Aminas primarias, (%)	84.4	86	97.9	96.8	97.9
Amina secundaria, (%)	5.1	5.6	1.7	2.9	0.9
Amina terciaria, (%)	0.5	0.4	---	---	---
Amina total, (%)	90	92	99.6	99.7	98.8

TABLA No. 4.2

INFLUENCIA DE LA PRESION DE AMONIACO A  $P_{H_2} = 33$  atm

temperatura de reacción = 140°C

(ver figura 4.2)

Corrida No.	840411	840414	840514	840604	840516	840412	840527	840413
CATALIZADOR	Ni-2505p	Ni-2505p	Ni-2505p	Ni-2505p	Ni-2505p	Ni-2505p	Ni-2505p	Ni-2505p
NIQUEL, (%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
PRESION TOTAL, (atm)	33	33	39	39	42	45	45	45
PRESION HIDROGENO, (atm)	33	33	33	33	33	33	33	33
PRESION AMONIACO, (atm)	0	0	6	6	9	12	12	12
AGUA, (%)	1	1	1	1	1	1	1	1
PESO COMBINADO	324	322.5	287.6	290	272.2	259.9	264.5	260
TIEMPO DE REACCION, (min)	183	210	130	129	130	210	170	220
AMINA PRIMARIA, (%)	58.3	59.4	84.1	82.5	92.1	89.4	90.33	89.8
AMINA SECUNDARIA, (%)	41.1	37.52	13.7	15.2	5.3	7	6	9.9
AMINA TERCIARIA, (%)	0.3	2.8	0.6	1	1	1.6	3.42	---
AMINA TOTAL, (%)	99.7	99.72	98.4	98.7	98.4	98	99.75	99.70



TABLA No. 4.3

INFLUENCIA DE LA  $P_{NH_3}$  A  $P_{H_2} = 41$  atm

(ver figura 4.3)

CORRIDA NUMERO	840521-B	840521	840522	840522-B	840523	840523-B
CATALIZADOR	Ni-2505p	Ni-2505p	Ni-2505p	Ni-2505p	Ni-2505p	Ni-2505p
NIQUEL, (%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
PRESION TOTAL (atmósfera)	47	47	50	50	53	53
PRESION DE HIDROGENO (atmósfera)	41	41	41	41	41	41
PRESION DE AMONIACO (atmósfera)	6	6	9	9	12	12
AGUA, (%)	1	1	1	1	1	1
PESO COMBINADO	279	283.7	268.7	269	264.3	263
TIEMPO DE REACCION (minutos)	116	113	116	115	160	165
AMINA PRIMARIA (%)	87	85.1	93.6	92	96.1	95.9
AMINA SECUNDARIA (%)	10	13.4	5.15	4	2.3	2.1
AMINA TERCIARIA (%)	2	1	0.80	2.9	1.2	---
AMINA TOTAL (%)	99	99.5	99.55	98.9	99.6	98

TABLA No. 4.4

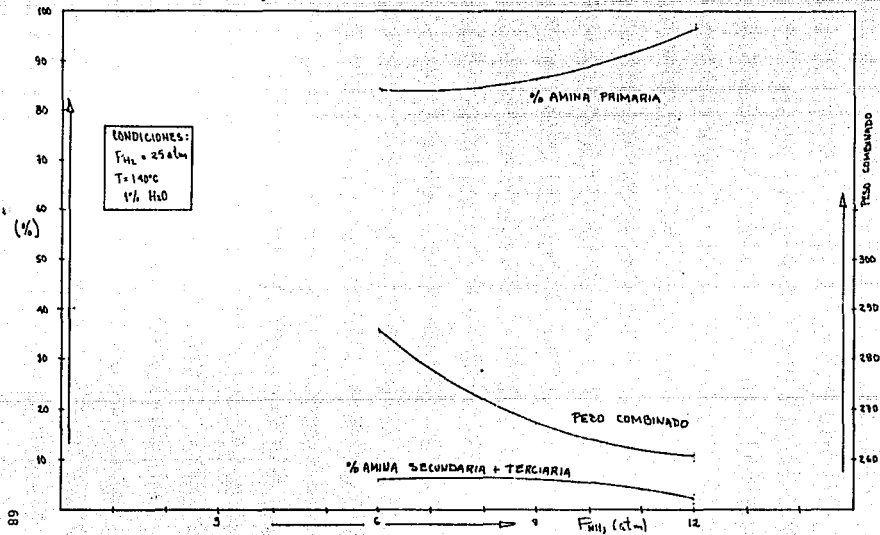
## INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE AGUA

(ver figura 4.7)

CORRIDA No.	840428	840512	840513	840425
CATALIZADOR	Ni-2505p	Ni-2505p	Ni-2505p	Ni-2505p
NIQUEL, %	0.4	0.4	0.4	0.4
PRESION TOTAL, atm	37	37	37	37
PRESION HIDROGENO, atm	25	25	25	25
PRESION AMONIACO, atm	12	12	12	12
AGUA, %	0	1	2.5	5.5
PESO COMBINADO	292.6	299	286	304.5
TIEMPO DE REACCION, min	212	239	165	195
AMINA PRIMARIA, %	84.9	98	81	79.5
AMINA SECUNDARIA, %	9.4	1	12	12.7
AMINA TERCIARIA, %	0.3	0	1	0.9
AMINA TOTAL, %	94.6	99	94	93.1

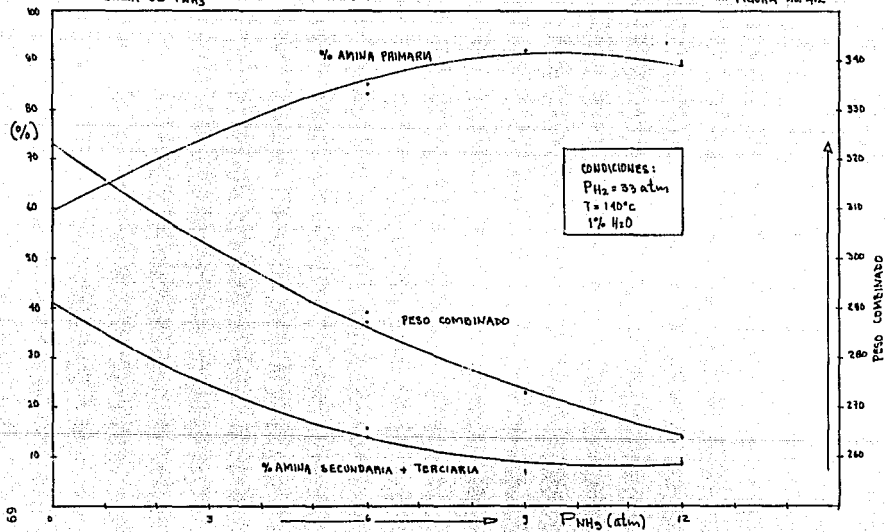
INFLUENCIA DE LA  $P_{H_2}$

FIGURA No. 4-1



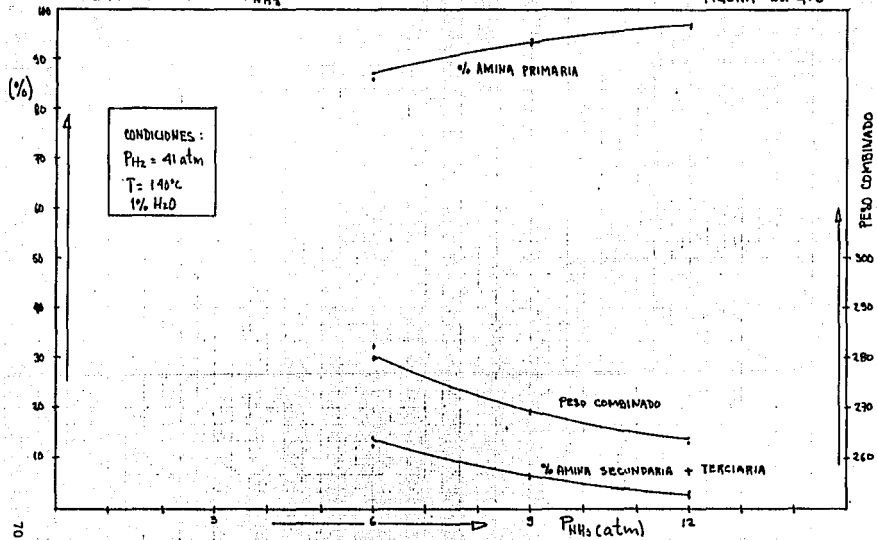
INFLUENCIA DE  $P_{NH_3}$

FIGURA No. 4.2



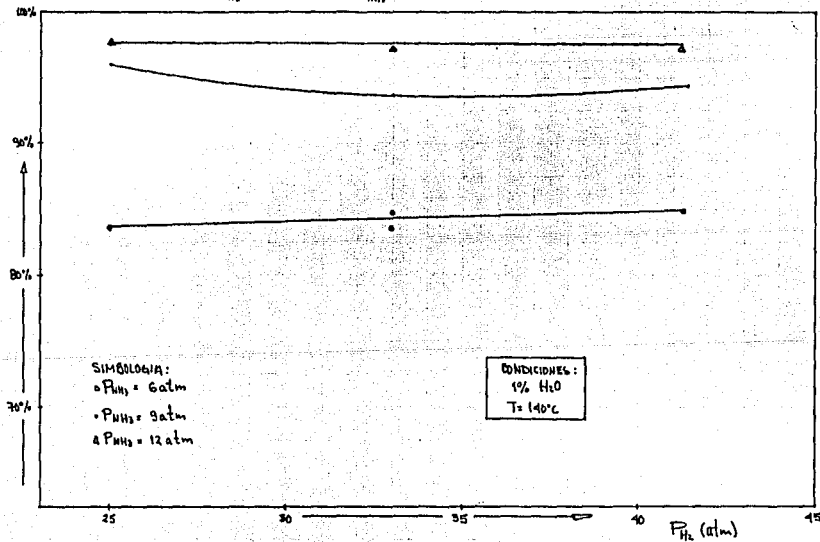
INFLUENCIA DE  $P_{NH_3}$

FIGURA No. 4-3



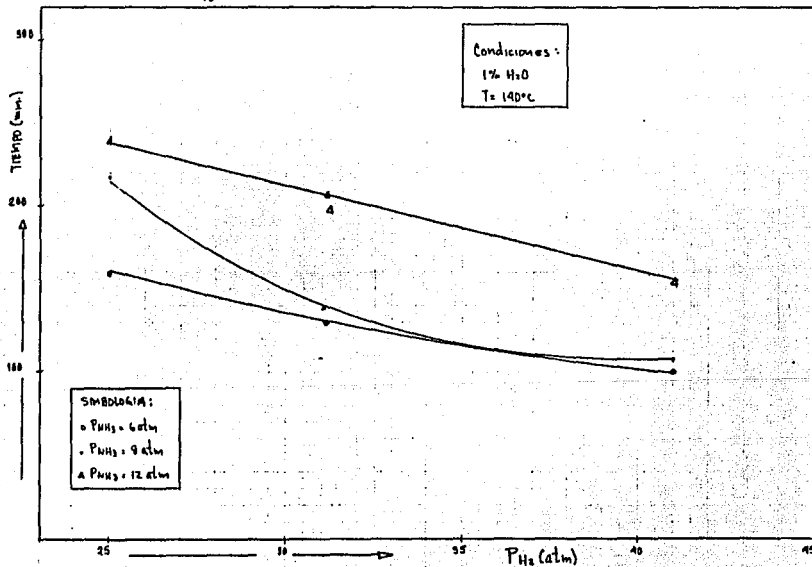
INFLUENCIA DE  $P_{H_2}$  A DIFERENTES  $P_{NH_3}$  : AMINAS PRIMARIAS

FIGURA No. 4.4



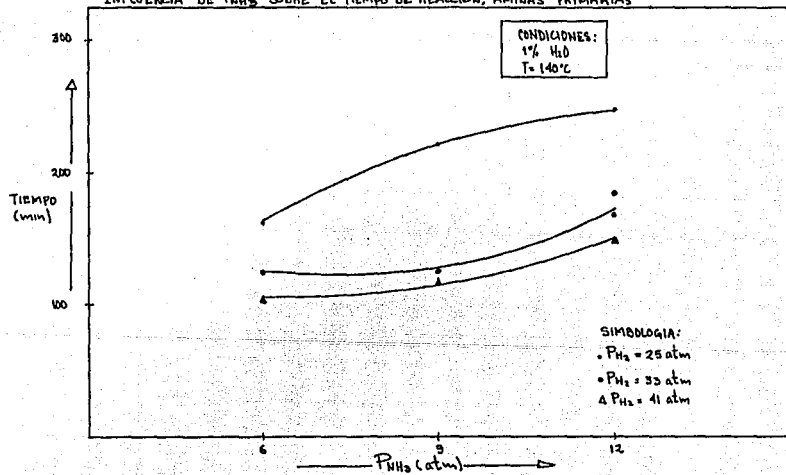
INFLUENCIA DE  $P_{H_2}$  SOBRE EL TIEMPO DE REACCION, AMINAS PRIMARIAS

FIGURA No. 4.5



INFLUENCIA DE  $P_{NH_3}$  SOBRE EL TIEMPO DE REACCION, AMINAS PRIMARIAS

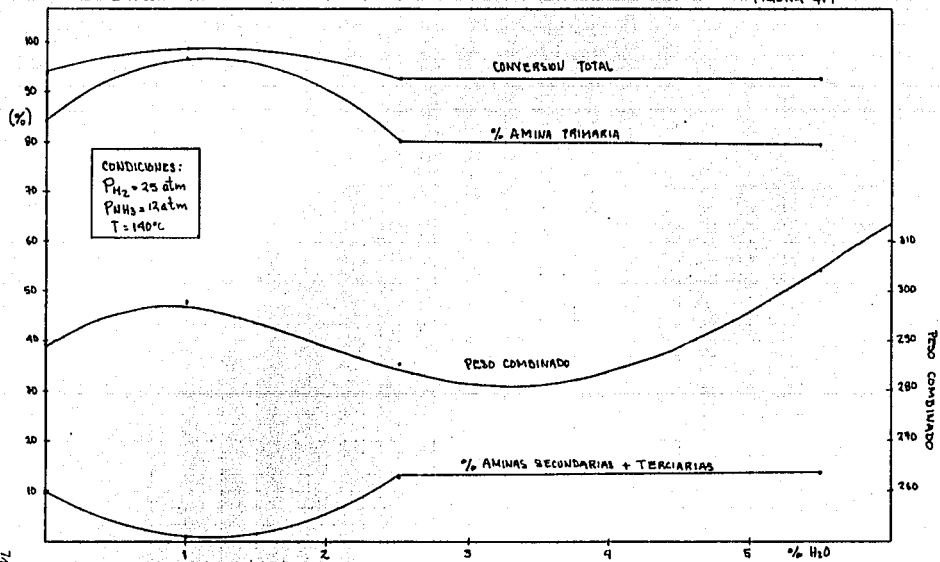
FIGURA No. 4.6





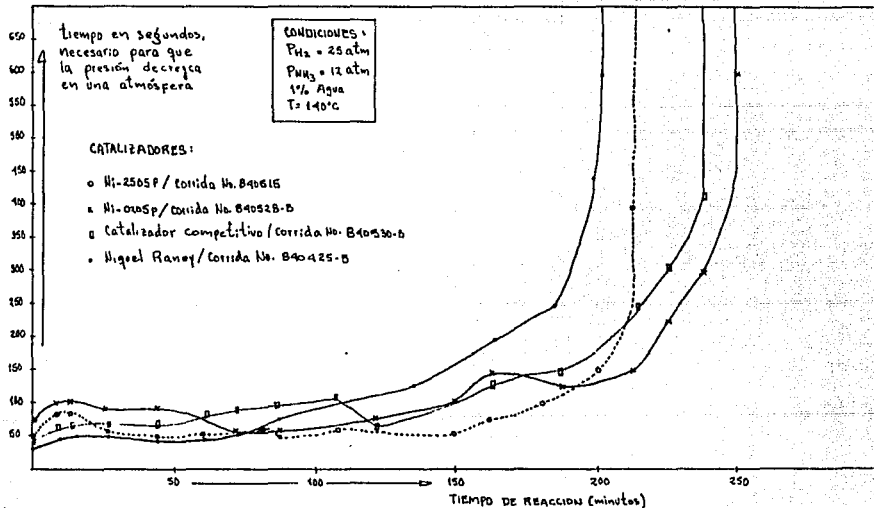
INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE AGUA

FIGURA 4.7



VELOCIDAD DE REACCION PARA DIFERENTES CATALIZADORES, AMINAS PRIMARIAS,

FIGURA No. 4.8



## AMINAS SECUNDARIAS

Para la obtención de las aminas secundarias se llevan a cabo dos pasos:

- 1.- Hidrogenación
- 2.- Eliminación de amoniaco

Las pruebas se llevaron a cabo a una velocidad de agitación constante (1000 RPM). Concentración constante de catalizador (0.4% como Níquel) y a una presión constante durante la etapa de hidrogenación que viene siendo el paso número 1 (presión de 25 atm).

Se analizan las siguientes condiciones:

- 1.- El método de venteo (Es decir, eliminar del sistema el amoniaco formado, en intervalos regulares o continuos).
- 2.- Temperatura durante el paso de hidrogenación (150 a --- 220°C).
- 3.- Temperatura durante el paso denominado "Eliminación del amoniaco" (180-220°C).
- 4.- Presión durante la eliminación de amoniaco (25 a 0 atm)
- 5.- Tipo de catalizador;  
Ni-0205p (Ni y Zr/tierra diatomácea)

Ni-4377 (Ni,Cr)

Ni-200D-2.10-3-2 (Ni/SiO<sub>2</sub>)

Ni-200D-2.10-2-2 (Ni, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Ni-2505p (Ni/tierra diatomácea)

Catalizador Competitivo

Níquel Raney.

## PROCEDIMIENTO EN EL CUAL SE LLEVO A CABO LA HIDROGENACION

Se pesa 500 gramos de nitrilo y la cantidad necesaria de catalizador (conteniendo 0.4% de níquel, esta mezcla se agrega directamente al autoclave).

Una vez agregada la mezcla de nitrilo y catalizador - se presuriza el autoclave con 10 atm de hidrógeno para revisar las posibles fugas en el sistema, después se le inyecta 15 atm de hidrógeno por 5 ocasiones.

Una vez llegada a la temperatura requerida se presuriza hasta las atmósferas establecidas. Desde este momento - se cuenta el tiempo de reacción.

La cantidad consumida de hidrógeno es medida cada 15 minutos, se observa que la presión decrece considerablemente y en el momento que se observa un decremento menos de una atmósfera (esto se realiza en un poco más de 16 minutos), se considera completado el paso 1 (hidrogenación).

Inmediatamente se prosigue al segundo paso "Eliminación de amoniaco". Aquí la temperatura se eleva y la presión se disminuye si es necesario.

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Se ventea continuamente, teniendo la precaución de -  
medir exactamente el gas venteado para mantener la presión  
deseada.

Después de concluida la primera etapa y durante la --  
eliminación de amoniaco se toma muestra y se analiza de-  
terminando el peso combinado, si este peso es el adecuado  
se da por concluida la reacción.

NOTA: En algunas corridas se tomaron muestras en la prime  
ra etapa (Etapa de hidrogenación).

## ETAPA DE ELIMINACION DE AMONIACO

### PRESION

- a) Durante la eliminación de amoniaco a presión atmosférica se obtuvieron tiempos de reacción relativamente cortos comparados con el sistema de presiones elevadas.
- b) La presión no influye sobre la conversión de aminas secundarias.

### VENTEO

- a) Tiempo de reacción muy corto utilizando venteo continuo
- b) No se encontro ningún efecto sobre la conversión de aminas secundarias durante el venteo continuo a espacios regulares.

### TEMPERATURA

A altas temperaturas se observa un tiempo de reacción apreciablemente mas corto.

## ETAPA DE HIDROGENACION

### TEMPERATURA

- a) A altas temperaturas se obtienen tiempos de reacción pequeños, donde las limitantes son el catalizador y una temperatura de alrededor 180°C.
- b) Decrece la conversión de amina total al momento de incrementar la temperatura. Con el catalizador competitivo y Ni-0205p se encontro cantidad significativa de material no-amina, a una temperatura de 150°C. (ver tablas 5.2 y 5.3, figuras 5.4 y 5.5).

### VENTEO

- a) La acción de ventear produce insignificante efecto sobre el tiempo de hidrogenación y este efecto es el de disminuir el tiempo de hidrogenación con venteo continuo.
- b) Con venteo continuo el contenido de amina secundaria es excelente y disminuye el contenido de amina primaria -- comparandolo con la conversión obtenida con venteo regular. (ver tabla 5.4, pág. 90)



COMPARACION DE LOS DIFERENTES CATALIZADORES BAJO CONDICIONES EQUIVALENTES.

Los catalizadores Ni-0205p, Ni-2505p, Ni-4377p, Ni-200D-2.10-3-2, Ni-200D-2.10-2-2, catalizador competitivo y níquel raney son comparados bajo las siguientes condiciones:

Concentración de catalizador	0.4% como Ni
Velocidad de agitación	1000 rpm
Etapas de hidrogenación	150°C, 25 atm
Etapas de eliminación de NH <sub>3</sub>	200°C, 0 atm
Venteo	Cada 30 minutos

(ver tabla y figura 5.1, pág. 87)

- a) La conversión a amina total con los catalizadores Ni-0205p, Ni-2505p, Ni-4377p y Ni-200D-2.10-2-2 es prácticamente de 100%. Se observa formación de material no-amina utilizando níquel raney.
- b) Una conversión mayor de 93% de amina secundaria se obtiene utilizando Ni-2505p y Ni-200D-2.10-2-2, mientras que con los catalizadores Ni-raney, catalizador competitivo y Ni-4377p se obtiene menos de 91% de amina secundaria.

c) Después de la hidrogenación encontramos aproximadamente un poco menos de 2% de amina terciaria. Durante la etapa de eliminación de amoniaco y al concluir la reacción se encontro cerca de 4% de amina terciaria. Esto es utilizando Ni-2505p, Ni-200D-2.10-3-2, Ni-200D-2.10-2-2 y níquel raney.

d) La conversión máxima de amina secundaria alcanzada en el menor tiempo fué:

Con Ni-4377p y el catalizador competitivo, 3½ hrs. con 88% de conversión a amina secundaria.

Ni-200D-2.10-3-2 con un tiempo un poco mayor, 5 hrs. y 92% de conversión.

Seguido por Ni-2505p y Ni-200D-2.10-2-2 con 7 hrs. y 94% de conversión.

Y con níquel raney se necesita mayor tiempo (13 hrs.) -- con 90% de conversión de amina secundaria.

e) Con níquel raney y Ni-0205p el tiempo de hidrogenación de 1.5 a 2 veces mayor que los otros catalizadores.

f) Todos los catalizadores dieron buena conversión de amina secundaria y un peso combinado de alrededor de 500 a 513

g) El comportamiento del catalizador competitivo es similar con el Ni-4377p.

## RESULTADOS

Los resultados de todas las corridas estan reportados en las siguientes tablas, se hizo un extracto de los resultados más importantes.

### REPETITIVIDAD DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

La repetitividad de los resultados obtenidos fué excelente con condiciones equivalentes del proceso. Se observa ligeras diferencias en el tiempo de reacción.

## CONTENIDO DE MATERIAL NO-AMINA

Durante la eliminación de amoniaco el contenido de material no-amina no incrementa, de hecho en algunos casos - este contenido disminuye ligeramente. Esto podría deberse a la evaporación de residuos volátiles durante el venteo.

El material no-amina se determina de acuerdo al método descrito en el apéndice 6.6, pág. 127.

## ANALISIS DEL PRODUCTO OBTENIDO

Durante la etapa denominada "Eliminación de amoniaco" se toman muestras para determinar el peso molecular promedio llamado también peso combinado.

El peso combinado se determina por medio de un análisis volumétrico, utilizando ácido clorhídrico-alcohólico - (ver apéndice 6.5, pág. 122) Cuando el peso combinado es aproximadamente 510 significa que se ha alcanzado la conversión requerida y por lo tanto se puede dar por concluida la reacción.

Al producto final y a las muestras obtenidas durante la segunda etapa también se les determina la conversión a amina total en terminos de amina primaria, secundaria y -- terciaria.

COMPARACION DE LOS DIFERENTES CATALIZADORES

ETAPA DE HIDROGENACION: 150°C, 25 atm	1000 RPM	Venteeo cada 30 min.
ETAPA DE ELIMINACION DE NH <sub>3</sub> : 200°C, 0 atm		0.4% como Ni

CORRIDA	842415	842416	842421	842417	842420	842418	842422
CATALIZADOR	Ni-0205p	Ni-2505p	Ni-4377p	Ni-200D-2.10-3-2	Ni-200D-2.10-2-2	competitivo	Ni-Raney
ETAPA DE HIDROGENACION							
Tiempo (minutos)	215	111	105	101	107	113	173
Amina primaria, (%)	25.9	45.8	39.9	43.2	53	36.4	58.8
Amina secundaria, (%)	69.7	52.5	56.9	53	45.1	59	34
Amina terciaria, (%)	3.2	1.7	2.7	1.9	1.5	3.2	1.4
Amina total, (%)	98.8	100	99.5	98.1	99.6	98.6	94.2
Peso combinado	417	353	374	373	342	387	342
ETAPA ELIMINACION DE NH <sub>3</sub>							
Tiempo (minutos)	365	440	215	281	437	233	803
Amina primaria, (%)	2	2.1	4.3	2.8	2.1	3.9	4.6
Amina secundaria, (%)	91.9	94.1	88.4	92.1	93.2	87.5	90.5
Amina terciaria, (%)	5.2	3.8	7.3	3.5	4.5	7.2	1.7
Amina total, (%)	99.1	100	100	98.4	99.8	98.6	96.8
Peso combinado	513	506	500	513	506	507	507

TABLA No. 5.1

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA ETAPA DE HIDROGENACION

Catalizador Ni-0205p spec 104; 0.4% como Níquel; Presión=25 atm  
1000 RPM; Venteo cada 30 minutos.

CORRIDA	842412	842415	842419	842410	842414	842413	842408	842409
TEMPERATURA, °C	150	150	150	180	180	200	200	220
VENTEO	no	no	no	no	no	no	si	si
TIEMPO, (min)	195	215	215	95	89	90	64	60
AMINA PRIMARIA, (%)	24.5	25.9	26.1	35.5	34.1	38.3	41.3	38.7
AMINA*, (%)	73.7	71.9	71.7	56.4	58.2	52	52.3	51.7
AMINA TOTAL. (%)	98.2	97.8	97.8	91.9	92.3	90.3	93.6	90.4
PESO COMBINADO	420	417	417	407	410	406	385	402

AMINA\* = (Amina secundaria + Amina terciaria) = Amina secundaria aparente

TABLA No. 5.2

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA ETAPA DE HIDROGENACION

Catalizadores: Ni-2505p spec 204, Cat. competitivo

Presión: 25 atm. 0.4% Ni, 1000 rpm, venteo C/30 min

CORRIDA	842416	842402	842401	842403	842418	842411
CATALIZADOR	Ni-2505p	Ni-2505p	Ni-2505p	Ni-2505p	Comp.	Comp.
TEMPERATURA, °C	150	180	200	220	150	200
VENTEO	no	si	si	si	no	no
TIEMPO, minutos	111	82	70	80	113	90
AMINA PRIMARIA, %	45.8	44.7	44.9	32.6	36.4	35.5
AMINA SEC. + AMINA TERCIARIA, %	54.2	51.0	49.7	63.5	61.1	56.9
AMINA TOTAL, %	100	95.7	94.6	96.1	97.5	92.4
PESO COMBINADO	353	371	373	402	387	406

TABLA No. 5.3



INFLUENCIA DEL VENTEO EN LA ETAPA DE HIDROGENACION

Presión; 25 atm, 1000 rpm  
0.4% Ni, temp. = 200°C

CORRIDA No.	842407	842408	842404	342406	842401
CATALIZADOR	Ni-0205p	Ni-0205p	Ni-2505p	Ni-2505p	Ni-2505p
VENTEO*	C	½	C	C	½
TIEMPO (minutos)	60	64	54	57	70
AMINA PRIMARIA, (%)	26.1	41.3	37.7	39.1	44.9
AMINA SEC. + AMINA TERCYARIA	62.1	52.3	58.0	55.9	49.7
AMINA TOTAL (%)	88.2	93.6	95.7	95.0	94.6
PESO COMBINADO	453	385	389	387	373

\*VENTEO; C = Continuo ≈ 5 l/min

½ = Cada 30 minutos

TABLA No. 5.4

HIDROGENACION Y ELIMINACION DE AMONIACO A DIFERENTES CONDICIONES

TABLA No. 5.5

1000 RPM, 0.4% como Níquel

Corrida No.	Catalizador	Eta-pa	Ven-teo	Temp. °C	P atm	Tiempo (min)	%P	%S	%T	% AMINA TOTAL	Tiempo* (min)	C.W.	Observación					
842401	Ni-2505p	1	½	200	25	70	44.9	49.7 <sup>+</sup>		94.6	70	373	Muestreo en la etapa 1					
842402	Ni-2505p	1	½	180	25	82	44.7	51.0 <sup>+</sup>		95.7	82	371	" "					
842403	Ni-2505p	1	½	220	25	80	32.6	63.5 <sup>+</sup>		96.1	80	402	" "					
842404	Ni-2505p	1	c	200	25	54	37.7	58.0 <sup>+</sup>		95.7	54	389	" "					
842406	Ni-2505p	1	c	200	25	57	39.1	55.9 <sup>+</sup>		95.0	57	387	" "					
		2	c	200	25	300	10.0	86.6	2.3	98.9	357	474						
842407	Ni-0205p	1	c	200	25	60	26.1	62.1 <sup>+</sup>		88.2	60	453	" "					
						120					120			440				
						180					180			458				
						180					240			474				
						240					300			489				
300	4.1	91.5	2.9	98.5	360	502												
842408	Ni-0205p	1	½	200	25	64	41.3	51.1	1.7	94.1	64	385	" "					
						60					124			404				
						180					17			80.6 <sup>+</sup>	97.6	224	449	
						240									304	472		
						300									364	486		
						360					6.6			90.5 <sup>+</sup>	97.1	424	493	
						420					4.3			90.4	2.8	97.5	481	506
						510					2.7			91	3.8	97.5	574	516
570	1.9	91.6	4.6	98.1	634	517												
842409	Ni-0205p	1	½	220	25	60	38.7	51.7 <sup>+</sup>		90.4	60	402	" "					
						60					18			75.5 <sup>+</sup>	93.5	120	461	
						120					5.5			84.7 <sup>+</sup>	90.2	180	506	
						180										240	530	
						240										300	540	
												8.5% de no-amina						

						300	2.0	83.5	7.8	93.3	360	549	
842410	Ni-0205p	1 2	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	180 180	25 25	95 180 240 310	35.5	56.4 <sup>+</sup>		91.9	95 275 335 405	407 424 431 440	
842411	competi- tivo	1 2	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	200 200	25 25	90 180 240 270	35.5	56.9 <sup>+</sup>	1.5	91.9	90 270 330 360	406 475 499 507	
842412	Ni-0205p	1 2	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	150 200	25 25	195 60 120 180 240 300	24.5	73.7 <sup>+</sup>		98.2	195 255 315 375 435 495	420 435 455 471 483 495	
842413	Ni-0205p	1 2	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	200 200	25 0	90 60 120	38.3 19.3 8.2	49.8 68 79.7	2.2 2.9 3.1	90.3 90.2 91	90 150 210	406 474 521	
842414	Ni-0205p	1 2	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	180 180	25 0	89 60 120 180 240 300 360 390	34.1	58.2 <sup>+</sup>		92.3	89 149 209 269 329 389 449 579	410 433 449 461 473 486 490 505	
							7.8	84	2.6	94.4			

cont.----

842419	Ni0205p	1	½	150	25	215	26.1	71.7*		97.8	215	417	
--------	---------	---	---	-----	----	-----	------	-------	--	------	-----	-----	--

ETAPA 1: ETAPA DE HIDROGENACION

ETAPA 2: ELIMINACION DE AMONIACO

VENTEO: C = Continuo, 5 l/min

½ = Cada 30 minutos (ver proceso de hidrogenación)

C.W. = Peso combinado

%P = % de amina primaria

%S = % de amina secundaria ( + =Contenido de amina Secundaria aparente)

%T = % de amina terciaria

TIEMPO\* = Tiempo de reacción total.

COMPARACION DE DIFERENTES CATALIZADORES BAJO CONDICIONES EQUIVALENTES

TABLA NO. 3.6

1000 RPM, 0.4% como Niquel

CORRIDA No.	CATALIZADOR	ETA-PA	VENTEO	TEMP. (°C)	P (atm)	TIEMPO (min)	%P	%S	%T	% AMINA TOTAL	TIEMPO* (min)	C.W.
842415	Ni-0205p spec 205	1 2	1/2 1/2	150 200	25 0	215	25.9	69.7	3.2	98.8	215	417
						30						245
						60						433
						90						465
						120						486
						150						503
4.4	89.9	4.1	98.4	335	503							
2.0	91.9	5.2	99.1	365	513							
842416	Ni-2505p spec 204	1 2	1/2 1/2	150 200	25 0	111	40	52	1.7	93.7	111	353
						30						141
						60						368
						120						400
						180						445
						240						474
						300						488
						360						500
						437						506
						2.7						93.9
2.1	93.9	3.8	99.8	471	506							
1.3	94	4.7	100	548	513							
842417	Ni-200D-2. 10-3-2	1 2	1/2 1/2	150 200	25 0	101	43.2	53	1.9	98.1	101	373
						30						131
						60						433
						90						466
						120						488
						150						506
						180						513
						210						517
						240						522
						4.6						90.6
2.8	92.1	3.5	98.4	281	513							
2.1	91.8	3.9	97.8	311	517							
1.4	90.6	4.8	96.8	341	522							

842418	competitivo	1	$\frac{1}{2}$	150	25	113	36.4	59	3.2	98.6	113	387
		2				30					143	412
						60					173	461
						90					203	489
						105					218	502
						120					233	507
						150					263	519
	180	293	530									
						4.9	87.2	6.6	98.7			
						3.9	87.5	7.2	98.6			
						2.5	86	10	98.5			
						1.4	81.4	15.9	98.7			
842420	Ni-200D - 2.10-2-2	1	$\frac{1}{2}$	150	25	107	53	45.1	1.5	99.6	107	342
		2				30					137	362
						90					197	433
						150					257	472
						210					317	488
						270					377	501
						330					437	506
						390					497	510
						450					557	524
						2.1	93.2	4.5	99.8			
						1.0	92.3	6.7	100			
						1.7	84	14	99.7			
842421	Ni-4377p	1	$\frac{1}{2}$	150	25	105	39.9	56.9	2.7	99.5	105	374
		2				30					135	405
						60					165	462
						90					195	491
						110					215	500
						140					245	509
						170					275	518
						185					290	527
842422	Ni - Raney	1	$\frac{1}{2}$	150	25	173	58.8	34	1.4	94.2	173	342
		2				60					233	366
						120					293	397
						240					413	454
						300					473	463
						360					533	474
						480					653	492

						600	5.4	89.5	1.7	96.6	773	503
						630	4.6	90.5	1.7	96.8	803	507

ETAPA 1: HIDROGENACION

ETAPA 2: ELIMINACION DE NH<sub>3</sub>

VENTEO:  $\frac{1}{2}$  = cada 30 minutos. (ver procedimiento de hidrogenación).

C.W. = PESO COMBINADO

TIEMPO\* = Tiempo total de reacción

%P = % AMINA PRIMARIA

%S = % AMINA SECUNDARIA

%T = % AMINA TERCIARIA

Comparación de diversos catalizadores bajo condiciones equivalentes

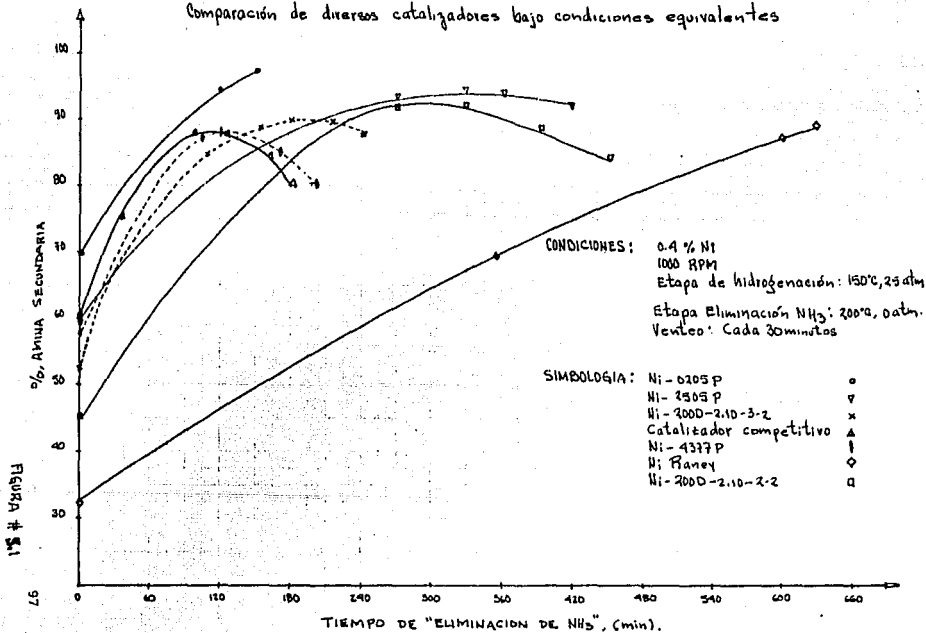
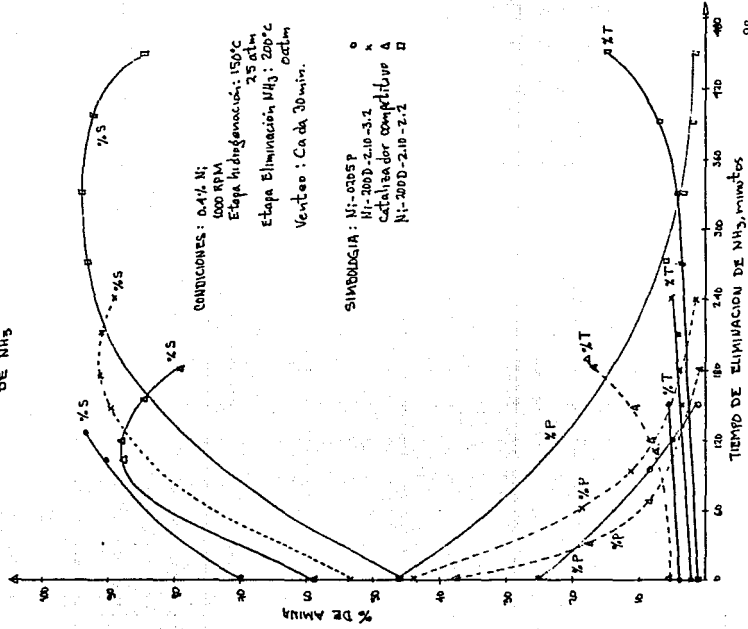
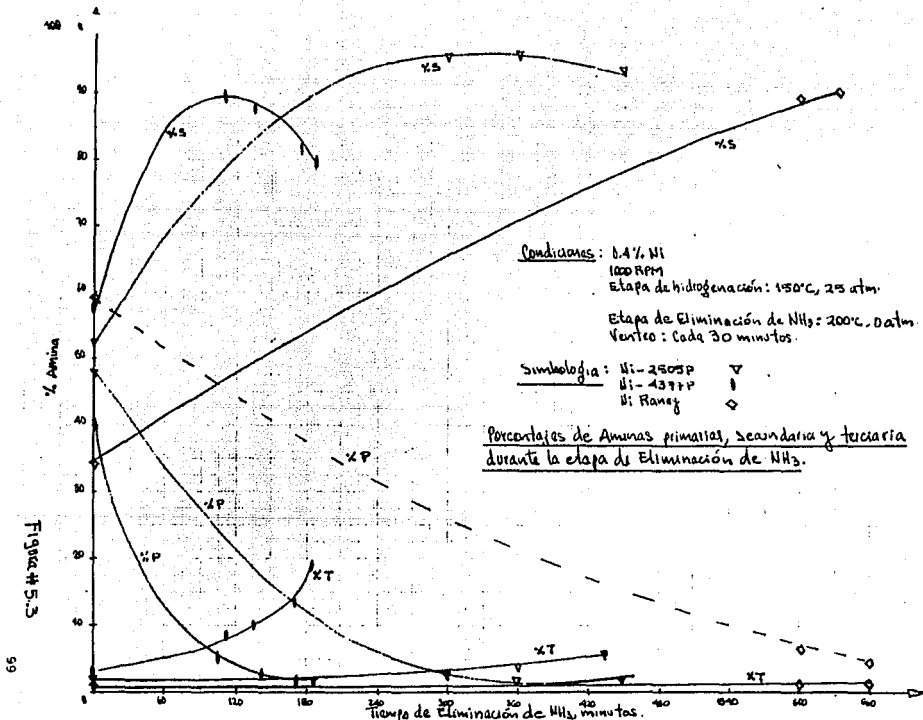




FIGURA No. 5.2

PORCENTAJE DE AMINAS PRIMARIAS, SECUNDARIAS Y  
TERCIARIAS DURANTE LA ETAPA DE ELIMINACION  
DE NH<sub>3</sub>





Influencia de la temperatura  
en el tiempo de Hidrogenación

Condiciones: 25 atm.  
1000 RPM  
0.4% Ni  
Vortex: cada 30 minutos

Simbología: Ni-0205 P      ○  
Ni-2505 P      ▽  
Catalizador competitivo      △

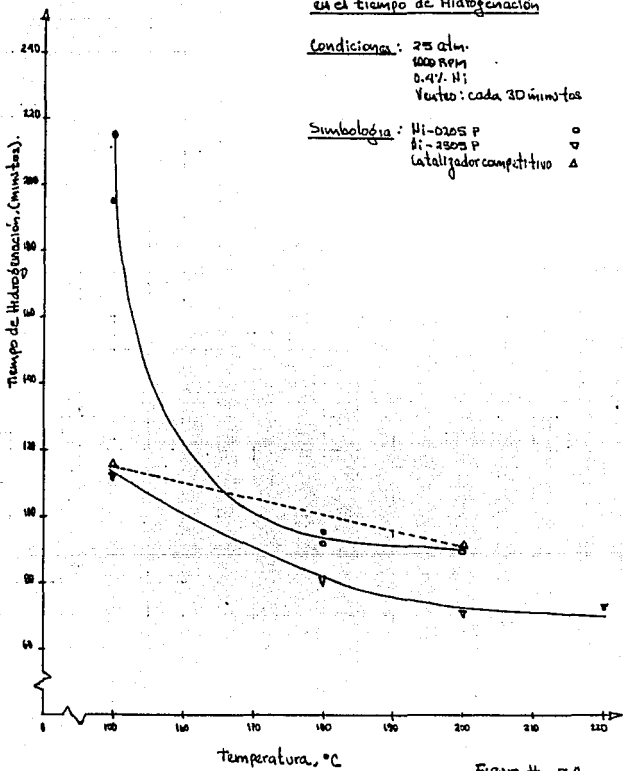


Figura # 5A

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA  
EN LA CONVERSION DE AMINA TOTAL  
DURANTE LA ETAPA DE HIDROGENA-  
CION (Etapa 1).

CONDICIONES:  
25 atm.  
1000 RPM  
0.4% Ni  
Venteo cada 30 minutos.

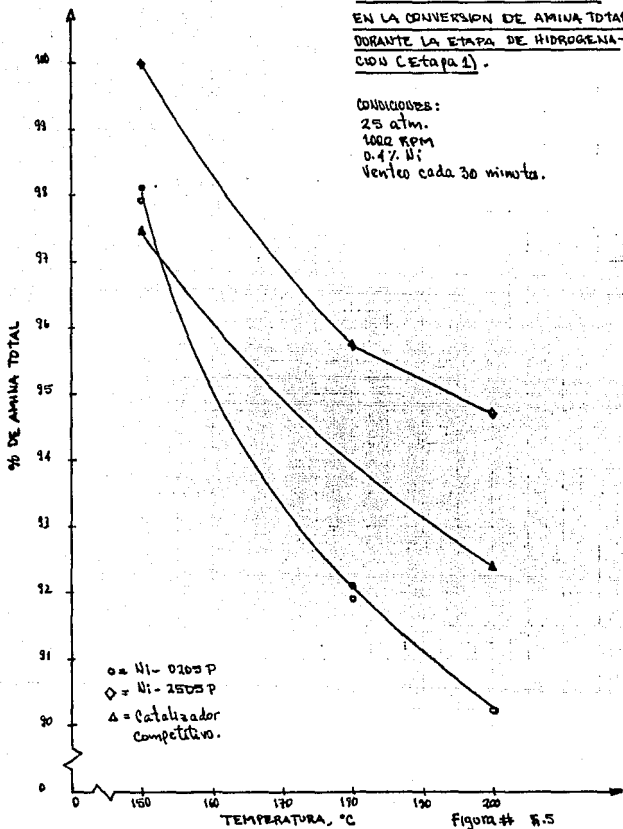


Figura # 5.5

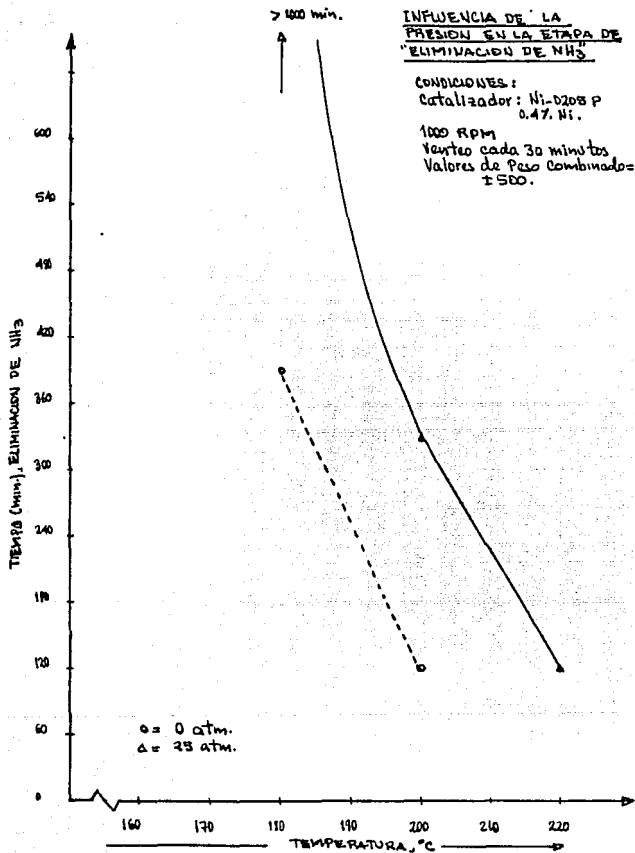


Figura # 5.6

Porcentaje de Amina primaria durante la  
Etapa de Eliminación de  $NH_3$ .

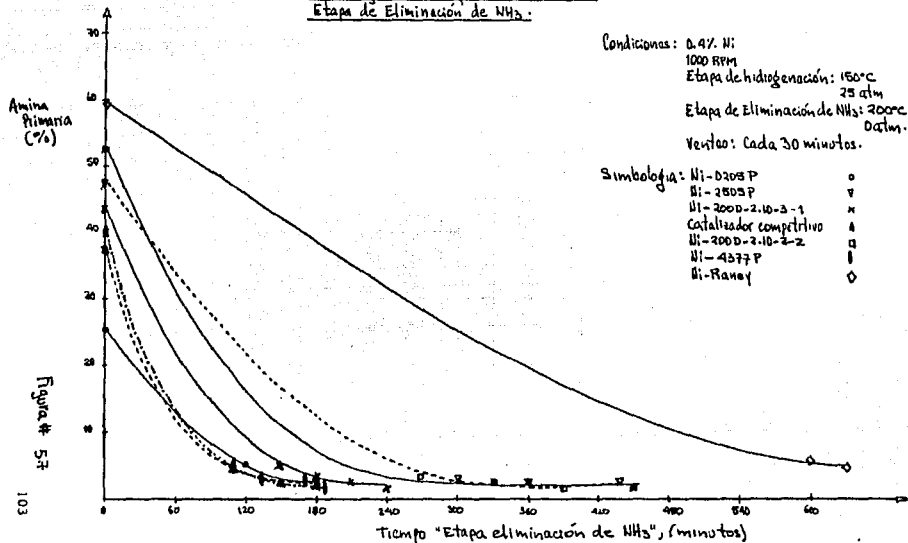
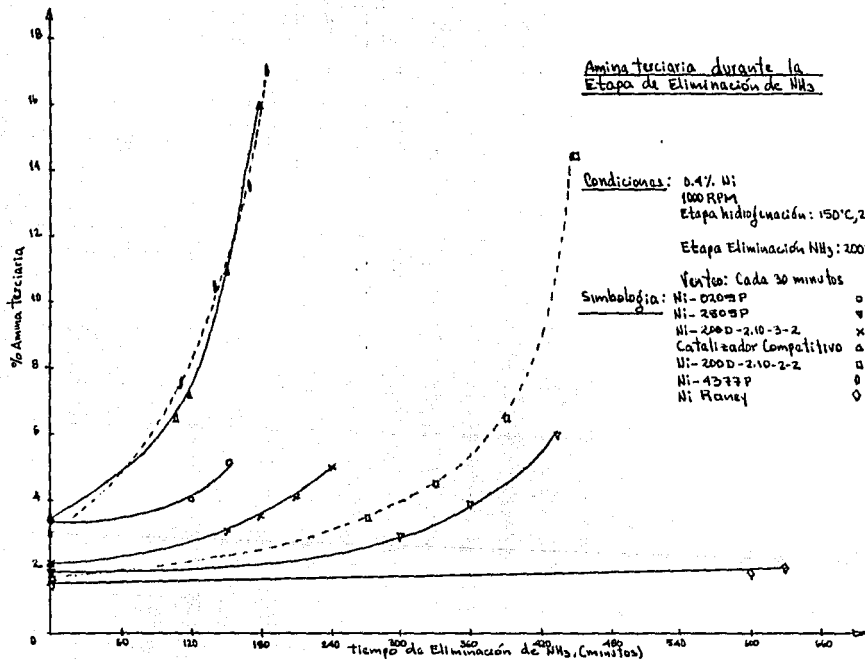


Figura #5.B



## AMINAS TERCIARIAS

Prácticamente se utiliza el mismo equipo, tanto para la amina primaria, secundaria y terciaria, salvo ciertas modificaciones en algunos de sus accesorios.

Para el caso de la producción de las aminas terciarias la modificación es hecha en la línea del amoniaco la cual es substituida por una línea de formaldehído.

CONDICIONES Y CATALIZADOR UTILIZADO PARA LA OBTENCION DE --  
AMINAS TERCIARIAS.

Catalizador: Ni-6243p (Ni raney)

Presión de hidrógeno: 20 atm

Temperatura de reacción: 120-150°C

Agente de hidroximetilación: Formaldehído.



## PROCESO

Para preparar monometil aminas terciarias comprenden los pasos de:

### AMINACION

- a) Hidrogenación para obtener mezclas de aminas utilizando nitrilo de sebo en presencia del catalizador de níquel (Ni-6243 p), bajo las condiciones de una temperatura - de reacción de 140-150°C, una presión de H<sub>2</sub> de 20 atm. y la formación de NH<sub>3</sub> es eliminada.

### PASO DE METILACION

- b) Reaccionando el resultado de mezcla de aminas con un agente de hidroximetilación en presencia del catalizador Ni-6243 p a una temperatura de 120°C mientras el H<sub>2</sub> es pasado por la zona de reacción y la formación de agua es continuamente eliminada de la zona de reacción, con esto formamos una mezcla de aminas terciarias principalmente conteniendo una gran cadena de monometil -- aminas alifáticas terciarias.

Cada uno de los pasos ahora pueden ser explicados detalladamente;

#### A) PASO DE AMINACION

Este paso de aminación se realiza reduciendo dichos nitrilos alifáticos con hidrógeno en presencia de un catalizador bajo las condiciones de una temperatura de reacción de 140-150°C y una presión de hidrógeno de 20 atm. mientras el amoniaco formado es eliminado.

El hidrógeno es continuamente alimentado al sistema de reacción y es removido del sistema junto con el amoniaco -- formado.

La cantidad de catalizador es de 0.1% en peso de nitrilos.

En la practica de este paso, los nitrilos y el catalizador son primero cargados, después el hidrógeno es pasado por el reactor con agitación.

La presión de hidrógeno es mantenida dentro del rango de 18-20 atm., pero se prefiere mantenerla a 20 atm.

En este paso, para obtener aminas secundarias a una selectividad alta y una conversión de nitrilo aproximadamente de 100% en una jornada de reacción, es necesario que la temperatura de reacción este dentro de un angosto rango que es 140-150°C y que el amoniaco formado durante el curso de la reacción sea retirado del sistema. Especialmente, la reacción tiene que ser realizada de tal manera que el 85% - en peso o mas del amoniaco, basado en la cantidad teórica - del amoniaco formado, es removido del sistema por un perfo-

do de reacción de aproximadamente 3 horas.

El período de reacción es el tiempo de reacción desde el punto cuando la temperatura del contenido del autoclave alcanza 140°C haciendo notar que el tiempo necesario para alcanzar esta temperatura deberá ser lo más rápido posible

#### B) PASO DE METILACION

Este paso, las aminas obtenidas en el primer paso, se reaccionan con un agente de hidroximetilación en presencia del catalizador, bajo las condiciones de una temperatura - de reacción aproximadamente 120°C y una presión de hidrógeno de 20 atm., mientras el hidrógeno es pasado por el sistema y el agua formada en la reacción es eliminada.

Desde que fué usado el catalizador en el primer paso puede ser usado, tal y como esta, en este paso no es requerido ninguna adición de catalizador.

El agente de hidroximetilación usado es formaldehído.

El formaldehído puede también ser utilizado como polímero en forma de uno de sus polímeros sólidos tales como - paraformaldehído o trioxano. Aquí se utiliza en su forma - de formalina.

## ADICION DE FORMALDEHIDO

Corrida No.	Tiempo de adición	ml agregados	Tiempo de reacción	% de aminas terciarias	Catalizador	% de aminas secundarias	Peso Combinado
850225	183 min	47.1	195 min	98.0	Ni-6243p	2.0	506
850303	183 min	47.1	210 min	98.8	Ni-6243p	1.2	506
850304	183 min	47.1	220 min	98.0	Ni-6243p	2.0	504
850309	183 min	47.1	230 min	97.5	Ni-6243p	2.5	507
850309	183 min	58.0	230 min	96.0	Ni-6243p	4.0	510
850311	183 min	58.0	300 min	93.8	Ni-6243p	6.2	509
850319	183 min	47.1	200 min	97.2	Ni-6243p	2.8	510
850320	183 min	47.1	220 min	98.0	Ni-6243p	1.2	504

TABLA No. 6.1

## C A P I T U L O V

### CONCLUSIONES

## AMINAS PRIMARIAS

La conversión a amina primaria esta fuertemente influenciada por la presión de hidrógeno, presión de amoniaco, contenido de agua y por supuesto el catalizador. A continuación se enumeran las principales conclusiones:

- 1.- La conversión de nitrilo graso a amina primaria es muy cercana a 100%.
- 2.- El incremento de la presión de amoniaco, incrementa el porcentaje de amina primaria.
- 3.- Al incrementar la presión de amoniaco hay un decremento del peso combinado.
- 4.- Se mantiene constante el porcentaje de conversión de amina primaria a una presión constante de amoniaco y disminuye la presión de hidrógeno.
- 5.- El tiempo de reacción decrece con un incremento de la presión de hidrógeno.
- 6.- El tiempo de reacción se incrementa al incrementar la presión de amoniaco. (Ver figuras 4.1 a 4.7).

En las condiciones en que se trabajo para la obtención de las aminas primarias tenemos que los siguientes parametros son los adecuados para producir aminas primarias partiendo de nitrilo de sebo:

$P_{NH_3} = 12 \text{ atm}$

$P_{H_2} = 25 \text{ atm}$

Catalizador Ni-2505p spec 204 (Ni/tierra diatomácea)

1% de agua

Temperatura de 140°C.

Tiempo de reacción de 240 minutos.

## AMINAS SECUNDARIAS

La elaboración de aminas secundarias debe ser llevada en dos pasos. Ambos pasos estan influenciados por la temperatura, venteo, presión y catalizador.

El primer paso se lleva a cabo a temperatura de 150°C para prevenir la formación de residuos diferentes a las aminas. De acuerdo a los resultados obtenidos de las pruebas realizadas se encontro que la temperatura posee un efecto marginal sobre el tiempo de hidrogenación.

Para obtener un tiempo relativamente corto en la etapa de eliminación de amoniaco se recomienda una temperatura de 200-220°C. El tiempo de eliminación de amoniaco fue considerablemente pequeño trabajando a presión atmosférica. Venteos frecuentes produce un tiempo de reacción menor sin pérdidas en la conversión de aminas secundarias.

En este trabajo se consideraron las siguientes condiciones:

Tiempo de reacción = 8 hrs.

0.4% como níquel

Etapa de hidrogenación: 150°C, 25 atm



Etapa de eliminación de amoniaco: 200°C, 0 atm.

Venteo:

Cada 30 minutos.

Con el Ni-2505p spec 103 y Ni-200D-2.10-2-2 dieron el máxi  
mo contenido de amina secundaria arriba de 93% con una con  
versión de amina total de practicamente 100%.

## AMINAS TERCIARIAS

El catalizador Ni-6243 p utilizado en el proceso nos proporciona alta actividad ordenada para efectuar una ---- reacción suave y para suprimir la formación de subproductos no deseados.

ETAPA DE AMINACION: T= 140-150°C

$P_{H_2}$  = 20 atm

Tiempo de reacción = 200 minutos

ETAPA DE METILACION: T = 120°C

Volumen agregado de formaldehído =

47-48 ml

Tiempo de adición de formaldehído =

183 min.

TIEMPO TOTAL DE REACCION: 7 hrs.

AMINA TERCIARIA  $\geq$  96%

## CAPITULO VI

### APENDICES

## APENDICE 6.1

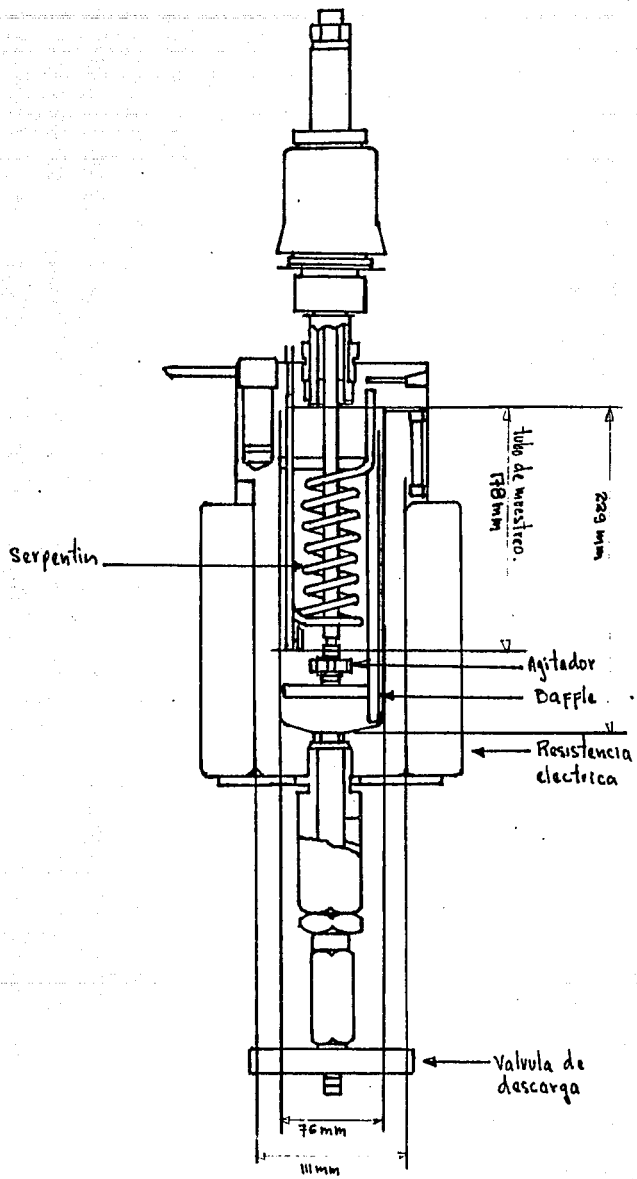
### ESPECIFICACIONES DEL NITRILLO DE SEBO

NOMBRE QUIMICO: Nitrilo de sebo.

PROPIEDADES QUIMICAS:	MIN.	MAX.
Indice de yodo	15	35
Número ácido		0.3
Humedad, %		0.3

PROPIEDADES FISICAS: Color Gardner		2
Líquido a 25°C		

COMPOSICION QUIMICA:			
(aprox.)	C <sub>12</sub>	0.1%	0.4%
	C <sub>14</sub>	1.0%	3.0%
	C <sub>16</sub>	25.0%	30.0%
	C <sub>16'</sub> (no saturado)	2.0%	4.0%
	C <sub>18</sub>	40.0%	50.0%
	C <sub>18'</sub> (no saturado)	15.0%	22.0%
	C <sub>18''</sub> (no saturado)	1.0%	5.0%
	C <sub>20</sub>		2.0%



serpentin

tubo de meastro.  
138 mm  
229 mm

Agitador  
Dapple

Resistencia  
electrica

Valvula de  
descarga

76 mm

111 mm

Autoclave

### APENDICE 6.3

#### PROCEDIMIENTO PARA OBTENER LA CANTIDAD EXACTA DE CATALIZADOR NIQUEL RANEY Y AGUA.

Una vez activado el catalizador se pesan 500 gramos - de él, se lleva a un matraz graduado de 1000 ml y se afora con agua.

Esta mezcla se agita perfectamente. Con ayuda de una pipeta volumetrica se toma 4 ml (2 gramos de Ni), los 4 ml de la mezcla Ni-agua se pesan dando 5.8873 gramos por tanto se tienen 3.8873 g de agua.

En el proceso de hidrogenación se utiliza 1% de agua (esto equivale a 5 g de agua) por lo tanto se agregaron -- 1.1127 g de agua a los 4 ml de la mezcla níquel-agua para tener la concentración correcta de agua y catalizador.

La mezcla Ni-agua se alimenta al autoclave y el matraz que contiene el catalizador se lava cuatro veces con el nitrilo.

## APENDICE 6.4

### CALCULO DE LA CANTIDAD NECESARIA DE HIDROGENO

En el momento en que se hidrogena se observa en el manómetro del autoclave que la presión decrece aproximadamente una atmósfera entre los tres a quince minutos. Por tanto después de cada 15 minutos reponemos la cantidad necesaria de hidrógeno.

Se considera la reacción completa en el momento en que el decremento de la presión (1 atm) tarda más de 20 minutos. Después de concluir la reacción, la mezcla amoniac-hidrógeno se ventea.

Se mide el volumen de gas al momento en que la presión decrece y este volumen es de 542 ml (medido por un transductor de presión).

De acuerdo a la ecuación de gases ideales;

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(1)(0.542)}{(0.082)(413)}$$

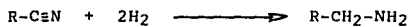
$$n = 0.016 \text{ mol H}_2$$

Se utiliza 500 gramos de nitrilo con un peso molecular aproximado de 252.6;

$$\frac{500}{252.6} = 1.979 \text{ mol nitrilo;}$$

$$2 \times 1.979 = 3.958 \text{ mol H}_2$$

Por lo tanto de acuerdo a la ecuación la cantidad teórica necesaria para obtener 100% de conversión a amina primaria será de 3.958 mol de hidrógeno.





## APENDICE 6.5

### DETERMINACION DE AMINAS PRIMARIAS, SECUNDARIAS Y TERCARIAS EN UNA MEZCLA DE AMINAS.

#### 1.- METODO

Se pesan tres muestras de la mezcla. Una muestra (A) - es titulada con HCl-alcoholico estandarizado.

De la segunda muestra (B) se le agrega salicilaldehído que convierte a la amina primaria a una base de Schiff. Cuando esta muestra es titulada con el HCl, solamente las - aminas secundarias y terciarias son neutralizadas.

A la tercer muestra (C) se le agrega isocianato de fenilo que reacciona con las aminas primarias y secundarias - dando feniltioureas, cuando esta muestra es titulada, unica mente la amina terciaria es neutralizada.

#### 2.- REACTIVOS

- 0.2N HCl en isopropanol
- Salicilaldehído
- Isocianato de fenilo
- 0.2% de azul de bromofenol en isopropanol, como indicador

### 3.- PROCEDIMIENTO

- a) Pesar dentro de cada matraz erlenmeyer, exactamente entre 1 a 1.5 gramos de muestra. Agregarle 50 ml de alcohol isopropílico y llevarlos a una parrilla, calentarlos hasta 60°C durante un minuto.
- b) Una vez enfriado los tres matraces a temperatura ambiente, al matraz (B) agregarle 3 ml de salicilaldehído y -- mantenerlo en reposo por lo menos 5 minutos.
- c) Y al matraz (C) agregar 5 ml de isocianato de fenilo dejandolo reposar por espacio de 30 minutos.
- d) Agregar a cada uno de los tres matraces 1 ml de azul de bromofenol.
- e) Finalmente, titular los tres matraces con HCl-alcoholico hasta dar una coloración amarilla.

### 4.- CALCULOS

#### MUESTRA (A)

Equivalente de neutralización = Peso combinado

$$\text{Peso combinado} = \frac{[W_A][1000]}{[T_A][N]}$$

$$\text{Miliequivalente total} = \text{Meq.}(1+2+3)/\text{gramo} = \frac{[T_A][N]}{W_A}$$

MUESTRA (B)

Miliequivalente total de las aminas secundarias y terciarias

$$\text{Meq.}(2+3)/\text{gramo} = \frac{[T_B][N]}{W_B}$$

MUESTRA (C)

Miliequivalente de la amina terciaria = Meq.(3)/gramo

$$\text{Meq.(3)/gramo} = \frac{[T_C][N]}{W_C}$$

$$\% \text{ DE AMINA PRIMARIA} = [\text{Meq.}(1+2+3) - \text{Meq.}(2+3)] \left[ \frac{M(1)}{10} \right]$$

$$\% \text{ DE AMINA SECUNDARIA} = [\text{Meq.}(2+3) - \text{Meq.}(3)] \left[ \frac{M(2)}{10} \right]$$

$$\% \text{ DE AMINA TERCIARIA} = [\text{Meq.}(3)] \left[ \frac{M(3)}{10} \right]$$

W = Peso de la muestra, gr

T = ml de HCl

N = Normalidad del HCl

M(1), M(2) y M(3) = Peso molecular promedio de las aminas -  
primarias, secundarias y terciarias respectivamente.

En nuestro caso para las aminas de sebo:

$$M(1) = 257$$

$$M(2) = 497$$

$$M(3) = 737$$

#### 5.- INFLUENCIA DEL AMONIACO EN LA DETERMINACION DEL PORCENTAJE DE LAS AMINAS.

El amoniaco puede estar disuelto en el producto de --- reacción e influye al momento de valorar las aminas, por lo tanto deberá ser eliminado calentando el producto a 90°C para eliminar el amoniaco.

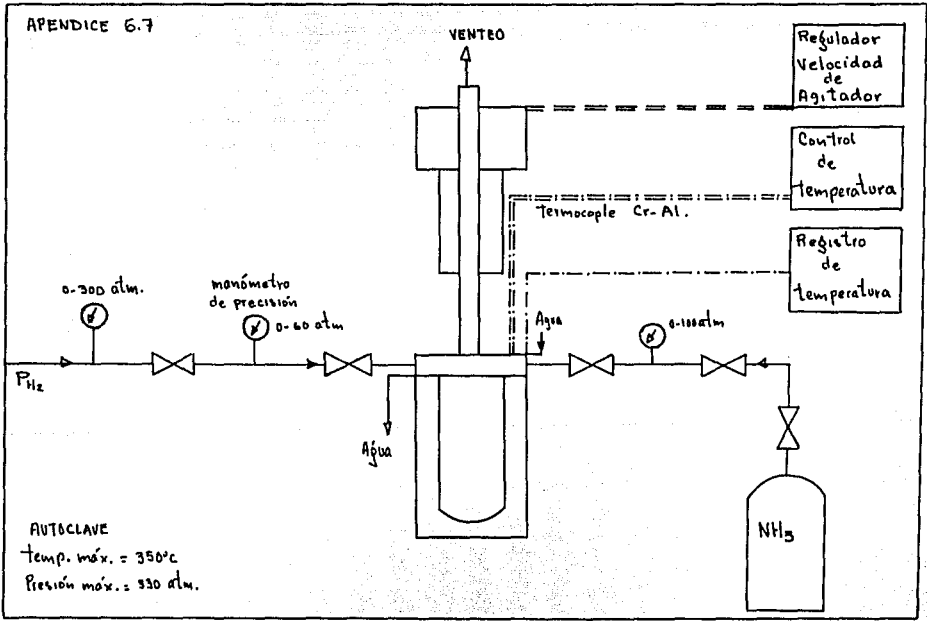
## APENDICE 6.6

### DETERMINACION DE MATERIAL NO-AMINA

El material no-amina es determinado de acuerdo al siguiente método:

Con una resina de intercambio iónico (Amberlite 1R120H Rohm and Haas) y alcohol isopropílico se lleva hasta una temperatura de ebullición, después se lava ésta por 7 ocasiones con alcohol isopropílico caliente para tratar de remover el contenido de alcohol soluble. Aproximadamente 5 -- gramos del producto obtenido se disuelven en 200 ml de alcohol isopropílico y calentandolo hasta 70°C. Se agregan algunas gotas de indicador de azul de bromofenol y aprox. 100 g de resina de intercambio iónico. La solución se agita hasta observar un cambio de coloración de azul a amarillo que esto nos indica una completa absorción de la amina. La resina es eliminada por medio de una filtración y lavada con alcohol isopropílico.

El residuo es evaporado, secado y pesado.



## C A P I T U L O V I I

### BIBLIOGRAFIA



## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Nadolsky, Richard J., "Amine Oxides", Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 2, 3rd Ed. --- (1978) pp. 259-271.
- 2.- Reck, Richard A., "Amides, Fatty Acid", Kirk-Othmer: -- Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 2, 3rd Ed. -- (1978) pp. 252-259.
- 3.- Bathina, Harinath and Richard A. Reck., "Amines (Fatty) Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.3 3rd Ed. (1978) pp. 282-295.
- 4.- Shapiro, S.H., "Comercial Nitrogen Derivatives of Fa--- tty Acids", Fatty Acids and their Industrial Applica--- tions, Ed. E. Scott Pattison, New York, Marcel Dekker, Inc., (1968), pp. 77-154.
- 5.- Reck, R.A., "Polyoxyethylene Alkylamines". Nonionic Surfactants, Ed. Martin J. Schick, New York, Marcel Dekker (1967) pp. 187-246.
- 6.- Ralston, A., C.W. Hoerr And W.O. Pool, J. Am. Chem. Soc. 59:986 (1937).
- 7.- E.P. Linton, J. Am. Chem Soc. 62,1945 (1940).
- 8.- Bochner, R.S. and C.E. Andrews, J. Am. Chem. Soc. 38: -- 2503 (1916).
- 9.- P. Radlick and L.R. Brown, Synthesis (4), 290 (1974).
- 10.- L. Benjamin, J. Phys. Chem. 68,3575 (1964).

- 11.- H.B. Bathina, P.K.S. Amma, and S.V. Rao, Indian J. Tech. 5,262 (1967).
- 12.- Melvin J. Astle, Industrial Organic Nitrogen Compound. pág. 10 y 11-15.
- 13.- AOCs Official Methods Tf 2a-64 y Tf 3a-64.
- 14.- Morrison/Boyd, Química Orgánica, Ed. Fondo Educativo - Interamericano, 3ra. Edición.
- 15.- Stanley-Hendrickson, Química Orgánica, Mc-Graw Hill 4ta. Edición.
- 16.- Young e.o. Armour Comp. US Patent 2.287.219 H.P.
- 17.- N. Waddleton, British Patent 1321981, Julio 4, 1973.
- 18.- W.R. Grace & Co. French Patent 2149987, March 1973.
- 19.- W. Schmidt-1 G Farbenind: A.G. US Patent 2.160.578 May. 30, 1939.
- 20.- W. Schmidt, L.G. Farbenind A.G. US Patent 2.165.515, - July 11, 1939.
- 21.- Henkel & Cie.G. British Patent 1153919, Dec. 1967.
- 22.- Chemcell Ltd, Montreal. Canadian Patent 853748, October 1970.
- 23.- Toyo Rayon Kabwhihi Karshaw, French Patent 1530809, May 20, 1969.
- 24.- Charbonnages de France, French Patent 2063378, June -- 1971.
- 25.- H.P. Young Jr., Armour and Comp. US Patent 2355356 Chi cago. Aug 8, 1944.

- 26.- S.H. Shapiro, Armour Comp. Chicago 12 Feb 1957, US Patent 2781399.
- 27.- Armour and Comp. British Patent 773,432. 9 May 1955.
- 28.- Farbwerke Hoechst A.G. Deutsches Offenlegungsschrift -- 1941292, 11 May 1971.
- 29.- Armour and Comp. Chicago, U.S. Patent 3.136.819
- 30.- Sharples Chemical Inc. US Patent 2.373.705.