

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 984 319**

51 Int. Cl.:

C07D 295/088 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.10.2019** **PCT/US2019/057612**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.05.2020** **WO20092082**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2019** **E 19802433 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2024** **EP 3873886**

54 Título: **Producción de hidroxietilpiperazina**

30 Prioridad:

30.10.2018 US 201862752437 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

29.10.2024

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:

GOODMAN, AMANDA M.;
ZENG, JIANPING;
ARCHER, BARRY y
LAROCHE, CHRISTOPHE R.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 984 319 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

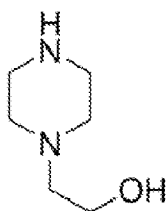
Producción de hidroxietilpiperazina

5 **Campo**

Las realizaciones se refieren a un proceso para la preparación de hidroxietilpiperazina y productos de hidroxietilpiperazina preparados según dicho proceso.

10 **Introducción**

La piperazina ("PIP") es un compuesto orgánico que incluye un anillo de seis miembros que contiene dos átomos de nitrógeno. La piperazina se puede formar como un coproducto en la amoniación de 1,2-dicloroetano o etanolamina. La hidroxietilpiperazina ("HEP") es una piperazina que incluye además un grupo hidroxietilo, que puede denominarse 1-(2-hidroxietil)piperazina. Por ejemplo, la hidroxietilpiperazina puede tener la siguiente estructura:



La hidroxietilpiperazina puede estar formada por una reacción de etoxilación de piperazina (por ejemplo, por la reacción de piperazina preformada con óxido de etileno). Un proceso para fabricar hidroxietilpiperazina puede producir tanto hidroxietilpiperazina como dihidroxietilpiperazina ("DiHEP"). El producto resultante puede ser útil como una mezcla o puede utilizar etapas de procesamiento adicionales para purificar las corrientes de producto para formar un producto deseado. Además, este proceso puede modificarse para favorecer la producción de un producto de piperazina frente a otro producto de piperazina. Por ejemplo, las altas relaciones molares de óxido de etileno a piperazina pueden permitir que la producción de dihidroxietilpiperazina domine y disminuya el rendimiento de hidroxietilpiperazina, lo que no es favorable cuando se desea producir hidroxietilpiperazina de alta pureza. Además, las bajas relaciones molares de óxido de etileno a piperazina pueden dar como resultado una cantidad significativa de piperazina sin reaccionar y la separación de la piperazina sin reaccionar a una escala de proceso comercial puede ser difícil ya que la piperazina se solidifica a temperatura ambiente. Como tal, existe la necesidad de utilizar un proceso para la producción de hidroxietilpiperazina que permita la monitorización continua de la relación molar de óxido de etileno a piperazina, para minimizar estas preocupaciones asociadas con relaciones molares altas e inferiores de óxido de etileno a piperazina.

La publicación internacional n.º WO/2017/011283 describe un proceso para producir compuestos de hidroxialquilpiperazina que incluye (i) alimentar una corriente de alimentación de piperazina en una primera ubicación en una columna de destilación reactiva, y (ii) alimentar una corriente de alimentación de un óxido de alqueno C_2 a C_8 en una o más segundas ubicaciones a la columna de destilación reactiva. Si bien el uso de destilación reactiva puede favorecer la mono-hidroxietilpiperazina y/o eliminar la necesidad de una destilación aparte de múltiples etapas, se buscan métodos alternativos que utilicen equipos estándar en un proceso continuo para permitir adicionalmente la capacidad de producir de manera rentable grandes cantidades de hidroxietilpiperazina a escala comercial. En DD206670 se describe un proceso continuo para la producción de hidroxietilpiperazina.

Resumen

Las realizaciones se pueden realizar mediante un proceso continuo para la producción de hidroxietilpiperazina que incluye alimentar piperazina pura, piperazina reciclada y óxido de etileno a un reactor para formar hidroxietilpiperazina bruta, en el que el reactor es un reactor de tanque agitado continuo o un reactor de flujo pistón. El proceso incluye además alimentar continuamente la hidroxietilpiperazina bruta desde el reactor a un sistema de destilación que incluye al menos una columna de destilación, el sistema de destilación produce al menos una corriente de piperazina reciclada y una corriente de hidroxietilpiperazina, la corriente de piperazina reciclada incluye la piperazina reciclada que se alimenta al reactor para formar la hidroxietilpiperazina bruta, y la corriente de hidroxietilpiperazina incluye al menos 60 % en peso de hidroxietilpiperazina con respecto a un peso total de la corriente de hidroxietilpiperazina.

Breve descripción de los dibujos

Las características de las realizaciones serán más evidentes para los expertos en la técnica al describir en detalle realizaciones ilustrativas de las mismas con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

La Figura 1 ilustra un diagrama de flujo del proceso para un proceso de destilación de reacción continua ilustrativo con una corriente de reciclaje para producir hidroxietilpiperazina, para los Ejemplos de Trabajo 1 y 2; y

La Figura 2 ilustra un diagrama de flujo del proceso para una reacción semidiscontinua con un proceso de destilación sin una corriente de reciclaje para producir hidroxietilpiperazina, para el Ejemplo Comparativo A.

5 Descripción detallada

Se propone un proceso continuo para la producción de hidroxietilpiperazina (también denominada en el presente documento como HEP) que utiliza una corriente reciclada de piperazina a un reactor acoplado con un proceso de destilación que recicla piperazina de vuelta al reactor después de un proceso de separación. El reactor es un reactor de tanque agitado continuo o un reactor de flujo pistón. El proceso continuo operaría a una baja relación molar de óxido de etileno a piperazina en un reactor y reciclaría la piperazina sin reaccionar de nuevo al reactor. El proceso continuo con el reactor y la corriente de reciclaje puede dar lugar inesperadamente a una alta velocidad de conversión de piperazina y una alta selectividad para la producción de hidroxietilpiperazina a escala comercial, por ejemplo, en relación con la dihidroxietilpiperazina (también denominada en el presente documento DiHEP). Además, el proceso continuo permitirá una monitorización continua, con la opción de ajuste en tiempo real, de la relación de óxido de etileno a piperazina en el reactor.

Por reactor de tanque agitado continuo (también denominado en el presente documento y en la industria como CSTR) se entiende un reactor de tanque con un agitador que funciona en estado estacionario con flujo continuo de reactivos hacia dentro y productos de salida del tanque y agitación continua. Por reactor de flujo pistón (como se denomina en el presente documento y en la industria como PFR) se entiende un reactor tubular dispuesto como un reactor de tubo largo o muchos reactores de tubo corto que funciona en estado estacionario con flujo continuo de reactivos en una entrada del reactor tubular y los productos salen por una salida del reactor tubular (el extremo de salida está en el extremo opuesto del tubo como entrada). El reactor de flujo pistón puede incluir obstrucciones de flujo.

Por alta tasa de conversión de piperazina se entiende que la tasa de conversión de piperazina es mayor que 0,70 (por ejemplo, mayor que 0,75, mayor que 0,80, mayor que 0,85, mayor que 0,90, mayor que 0,95, mayor que 0,96, etc.)

Por alta selectividad, se entiende que el rendimiento de moles de hidroxietilpiperazina (en la corriente HEP Out) sobre moles de piperazina pura alimentada a un reactor (en la corriente PIP-IN en la Figura 1) es al menos 50 % y un rendimiento de moles de dihidroxietilpiperazina sobre moles de piperazina pura es menor que 50 %. Por ejemplo, el rendimiento de HEP puede ser de 55 % a 100 % (por ejemplo, 60 % a 100 %, 65 % a 100 %, 60 % a 99 %, 60 % a 95 %, 65 % a 85 %, etc.) El rendimiento de moles de DiHEP sobre moles de piperazina pura alimentada a un reactor (en la corriente Pip In) puede ser de 0 % a 45 % (por ejemplo, 0 % a 40 %, 0 % a 35 %, 1 % a 40 %, 5 % a 40 %, 15 % a 35 %, etc.)

Con referencia a la Figura 1, se muestra un diagrama de flujo de proceso ilustrativo que utiliza reacción continua (por ejemplo, alimentación continua de piperazina al menos pura y piperazina reciclada y opcionalmente una alimentación continua de óxido de etileno) con un proceso de destilación para separar piperazina sin reaccionar de una corriente de producto para formar la piperazina reciclada. El proceso puede incluir además añadir un catalizador tal como un catalizador de etoxilación (por ejemplo, catalizadores a base de boro).

En particular, como se muestra en la Figura 1, las corrientes continuas de materia prima para óxido de etileno (EO-IN) y piperazina (PIP-IN) se alimentan a un reactor continuo (por ejemplo, el reactor de tanque agitado continuo o el reactor de flujo de pistón). El producto del reactor, que es hidroxietilpiperazina bruta (CHEP), es una mezcla que incluye piperazina sin reaccionar, hidroxietilpiperazina, dihidroxietilpiperazina y agua. El producto del reactor se alimenta continuamente a un sistema de destilación (DIST, por ejemplo, que incluye al menos una columna de destilación) para un proceso de separación. Al sistema de destilación se pueden introducir una o más corrientes de agua (WATER-IN), por ejemplo, para la dilución de una o más corrientes y/o para ajustar el punto de congelación de una o más corrientes. En el sistema de destilación, se pueden crear al menos tres corrientes. En particular, una corriente de producto de hidroxietilpiperazina (HEP-OT), una corriente de producto de dihidroxietilpiperazina (DIHEP-OT) y una corriente de piperazina reciclada (PIP-RX). La corriente de producto de hidroxietilpiperazina puede ser una corriente de producto final y/o puede procesarse adicionalmente para formar un producto final. La corriente de producto de dihidroxietilpiperazina puede ser una corriente de producto final, puede procesarse adicionalmente para formar un producto final y/o puede desecharse. La corriente de piperazina reciclada se retroalimenta al reactor, por ejemplo, como una alimentación continua de piperazina reciclada al reactor.

Con referencia a la Figura 2, se muestra un diagrama de flujo del proceso que utiliza un proceso de reacción semidiscontinuo comparativo con un proceso de destilación. Sin embargo, la piperazina sin reaccionar del sistema de destilación no se recicla de vuelta al reactor semidiscontinuo. El reactor semidiscontinuo recibe una carga inicial de piperazina de entrada (PIP-IN) y una alimentación continua de óxido de etileno (EO-IN) y después de permitir que los componentes se digieran en el reactor semidiscontinuo, la hidroxietilpiperazina bruta (CHEP) sale del reactor y se alimenta a un sistema de destilación (DIST) para un proceso de separación. Se puede introducir una corriente de agua (WATER-IN) en el sistema de destilación. En el sistema de destilación se crean tres corrientes. En particular, una corriente de producto de hidroxietilpiperazina (HEP-OT), una corriente de producto de dihidroxietilpiperazina (DIHEP-OT) y una corriente de piperazina (PIP-RX) que no se recicla de vuelta al reactor. En particular, en este proceso, la corriente de piperazina (PIP-RX) no se retroalimenta continuamente al reactor

semicontinuo para ayudar a recibir una alta tasa de conversación de piperazina y una alta selectividad para la producción de hidroxietilpiperazina a escala comercial.

Sistema de producción para la preparación de hidroxietilpiperazina

Un proceso continuo para preparar hidroxietilpiperazina puede incluir (i) alimentar continuamente una corriente de piperazina fresca en un reactor (por ejemplo, tanque agitado continuo o flujo pistón), (ii) alimentar continuamente una corriente de alimentación de óxido de etileno al reactor, (iii) alimentar continuamente una corriente de piperazina reciclada al reactor, (iv) realizar continuamente la reacción de piperazina y óxido de etileno en el reactor para formar un producto de hidroxietilpiperazina en bruto, (v) alimentar el producto de hidroxietilpiperazina en bruto a un sistema de destilación que incluye al menos una columna de destilación, y (vi) producir en el sistema de destilación una corriente de piperazina reciclada. Se entiende que por continuo quiere decirse un proceso en el que los materiales se procesan continuamente durante un período de tiempo (por ejemplo, durante al menos 1 hora), lo que contrasta con un proceso por lotes o semidiscontinuo en el que los materiales se procesan en etapas.

El sistema de destilación puede incluir al menos una columna de destilación. Si se usan dos o más columnas de destilación, las columnas de destilación pueden conectarse en serie y/o paralelo. Si se usa una columna de destilación, la columna de destilación puede incluir múltiples secciones de destilación que están dispuestas para funcionar de manera similar al uso teórico de dos o más columnas de destilación produciéndose una corriente superior teórica y una corriente inferior en cada sección.

Por ejemplo, cuando el sistema de destilación incluye dos o más secciones/columnas de destilación, una primera sección/columna de destilación puede recibir la corriente de producto de hidroxietilpiperazina en bruto del reactor. La primera sección/columna de destilación puede producir una corriente superior que incluye agua y piperazina, corriente que luego se utiliza para formar la piperazina reciclada para ser retroalimentada al reactor. Además, la primera sección/columna de destilación puede producir una corriente inferior que incluye hidroxietilpiperazina y dihidroxietilpiperazina. Como tal, en la primera sección/columna de destilación del sistema de destilación, la corriente de piperazina reciclada puede separarse antes de que la corriente de dihidroxietilpiperazina y la corriente de hidroxietilpiperazina se separen entre sí.

Una segunda sección/columna de destilación puede recibir la corriente superior de la primera sección/columna de destilación para separar el agua de la piperazina. Una corriente superior de la segunda sección/columna de destilación puede incluir agua y una corriente inferior puede incluir la piperazina que se utilizará para formar la corriente de piperazina reciclada. La corriente inferior de la segunda sección/columna de destilación puede ajustarse adicionalmente fuera del sistema de destilación para ajustar la concentración de piperazina antes de retroalimentarse al reactor. La corriente superior de la segunda sección/columna de destilación puede ser agua residual y/o puede procesarse adicionalmente para su uso.

Una tercera sección/columna de destilación puede recibir la corriente inferior de la primera sección/columna de destilación para separar hidroxietilpiperazina de dihidroxietilpiperazina. Una corriente superior de la tercera sección/columna de destilación puede incluir hidroxietilpiperazina y una corriente inferior puede incluir dihidroxietilpiperazina. Se pueden incluir secciones/columnas de destilación adicionales en el sistema de destilación, por ejemplo, para purificar adicionalmente las corrientes de producto de piperazina, hidroxietilpiperazina y/o dihidroxietilpiperazina recicladas.

Una corriente de producto de hidroxietilpiperazina que sale del sistema de destilación puede tener una pureza de HEP de al menos 60 % en peso (al menos 70 % en peso, al menos 80 % en peso, al menos 90 % en peso, al menos 95 % en peso, etc.). Una corriente de producto de dihidroxietilpiperazina que sale del sistema de destilación puede tener una pureza de DiHEP de al menos 35 % en peso (al menos 40 % en peso, al menos 50 % en peso, al menos 60 % en peso, al menos 70 % en peso, al menos 80 % en peso, etc.) y opcionalmente puede diluirse adicionalmente con uno o más disolventes.

Una relación molar de óxido de etileno a piperazina pura (de la alimentación de piperazina fresca al reactor) añadida al reactor es mayor que 1,10. Opcionalmente, dicha relación puede ser mayor que 1,15, mayor que 1,20, mayor que 1,22, etc.) La relación molar de óxido de etileno a piperazina pura puede ser menor que 4,00 (por ejemplo, menor que 3,50, menor que 3,00, menor que 2,50, menor que 2,00, menor que 1,99, menor que 1,50, etc.) Una relación molar de óxido de etileno a piperazina total, que incluye la piperazina pura y la piperazina reciclada añadidas al reactor puede ser menor que 1,01 (menor que 1,00, menor que 0,90, menor que 0,85, menor que 0,80, menor que 0,75, menor que 0,70) y mayor que 0,01 (por ejemplo, mayor que 0,05, mayor que 0,10, mayor que 0,20, mayor que 0,30, mayor que 0,40, mayor que 0,50, mayor que 0,60, etc.) Por ejemplo, la relación molar puede ser de 0,01 a 1,00.

La corriente de producto de hidroxietilpiperazina del sistema de destilación incluye al menos 60 % en peso de hidroxietilpiperazina con respecto a un peso total de la corriente de hidroxietilpiperazina. Por ejemplo, de 60 % en peso a 100 % en peso (por ejemplo, 65 % en peso a 100 % en peso, 70 % en peso a 100 % en peso, 80 % en peso a 100 % en peso, 85 % en peso a 100 % en peso, 90 % en peso a 100 % en peso, 95 % en peso a 100 % en peso, 97 % en peso a 100 % en peso, 98 % en peso a 100 % en peso, 99 % en peso a 100 % en peso, etc.) de hidroxietilpiperazina, siendo el resto otros componentes de hidroxietilpiperazina bruta.

La corriente de producto de dihidroxiethylpiperazina incluye al menos 35 % en peso de dihidroxiethylpiperazina con respecto a un peso total de la corriente de dihidroxiethylpiperazina. Por ejemplo, de 35 % en peso a 100 % en peso (por ejemplo, 40 % en peso a 100 % en peso, 50 % en peso a 100 % en peso, 60 % en peso a 100 % en peso, 70 % en peso a 100 % en peso, 80 % en peso a 100 % en peso, 90 % en peso a 100 % en peso, 91 % en peso a 100 % en peso, etc.) de dihidroxiethylpiperazina, siendo el resto otros componentes de hidroxietilpiperazina bruta. La corriente de producto de dihidroxiethylpiperazina puede diluirse adicionalmente con agua después de salir del sistema de destilación. La corriente de producto de dihidroxiethylpiperazina diluida adicionalmente puede incluir de 5 % en peso a 80 % en peso (por ejemplo, 10 % en peso a 70 % en peso, 20 % en peso a 60 % en peso, 30 % en peso a 55 % en peso, 35 % en peso a 50 % en peso, 40 % en peso a 45 % en peso, etc.) de dihidroxiethylpiperazina.

Una composición de la corriente de piperazina reciclada puede ajustarse, por ejemplo, añadiendo o eliminando agua, después de salir del sistema de destilación y antes de alimentarse al reactor como piperazina reciclada. Por ejemplo, la corriente de piperazina reciclada puede tener una relación igual o similar de piperazina con respecto al disolvente como la alimentación de piperazina fresca al reactor. Por ejemplo, la alimentación de piperazina fresca al reactor puede incluir de 30 % en peso a 99 % en peso (por ejemplo, 40 % en peso a 98 % en peso, 50 % en peso a 97 % en peso, 55 % en peso a 96 % en peso, 60 % en peso a 95 % en peso, 50 % en peso a 90 % en peso, 60 % en peso a 90 % en peso, 50 % en peso a 85 % en peso, 60 % en peso a 85 % en peso, 50 % en peso a 80 % en peso, 60 % en peso a 80 % en peso, 50 % en peso a 70 % en peso, 60 % en peso a 70 % en peso, etc.) de piperazina en uno o más disolventes (por ejemplo, al menos agua). De manera similar, la alimentación de piperazina reciclada al reactor puede incluir de 30 % en peso a 99 % en peso (por ejemplo, 40 % en peso a 98 % en peso, 50 % en peso a 97 % en peso, 55 % en peso a 96 % en peso, 60 % en peso a 95 % en peso, 50 % en peso a 90 % en peso, 60 % en peso a 90 % en peso, 50 % en peso a 85 % en peso, 60 % en peso a 85 % en peso, 50 % en peso a 80 % en peso, 60 % en peso a 80 % en peso, 50 % en peso a 70 % en peso, 60 % en peso a 70 % en peso, etc.) de piperazina en uno o más disolventes (por ejemplo, al menos agua).

Los reactivos, tales como la piperazina fresca y el óxido de etileno pueden alimentarse al reactor a una temperatura próxima a la temperatura ambiente, por ejemplo, de 20 a 25 °C. La piperazina reciclada puede enfriarse (por ejemplo, desde una temperatura inicial superior a 80 °C) y alimentarse al reactor a una temperatura próxima a la temperatura ambiente, por ejemplo, de 20 a 25 °C. Además, la piperazina fresca, el óxido de etileno y la piperazina reciclada se pueden alimentar al reactor a una presión mayor que la presión atmosférica, por ejemplo, de 138 kPa a 689 kPa, de 138 kPa a 552 kPa, de 207 kPa a 483 kPa, etc. La corriente de producto de hidroxietilpiperazina puede salir del sistema de destilación a una temperatura elevada, por ejemplo, a una temperatura superior a 60 °C (por ejemplo, de 65 °C a 150 °C, de 80 °C a 120 °C, de 80 °C a 110 °C, etc.).

Aplicaciones de la hidroxietilpiperazina

Los compuestos de piperazina tienen una serie de aplicaciones prácticas, incluida la producción de plásticos, resinas y otros productos de trabajo industrial. Las piperazinas también se pueden usar en diversas aplicaciones de uso final, tales como en la recuperación mejorada de petróleo y gas, pesticidas, fluidos automotrices y productos farmacéuticos. Por ejemplo, la hidroxietilpiperazina puede usarse en la absorción de diversos contaminantes que a menudo se encuentran en las corrientes de petróleo y gas. Los contaminantes ilustrativos incluyen dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y otros contaminantes de azufre. Por ejemplo, la hidroxietilpiperazina se puede usar como un disolvente químico que absorbe los contaminantes.

Ejemplos

A continuación, se proporcionan propiedades aproximadas, caracteres, parámetros, etc., con respecto a los ejemplos de trabajo ilustrativos y ejemplos comparativos, y la información utilizada en los resultados informados para los ejemplos de trabajo y comparativos.

Los siguientes materiales utilizados incluyen óxido de etileno (EO), piperazina (PIP) y una solución de piperazina que incluye un 68 % en peso de piperazina y un resto de agua como disolvente con cantidades residuales de otras impurezas.

Los Ejemplos de Trabajo 1 y 2 utilizan un reactor continuo y un proceso de destilación multicolumna con una corriente de reciclaje para producir hidroxietilpiperazina, como se muestra en la Figura 1. El Ejemplo de Trabajo 1 se basa en el uso de un reactor de tanque agitado continuo (CSTR) y el Ejemplo de Trabajo 2 se basa en el uso de un reactor de flujo pistón (PFR). El Ejemplo Comparativo A utiliza un reactor semidiscontinuo convencional con un proceso de destilación de múltiples columnas sin el uso de una retroalimentación de corriente de reciclaje al reactor semidiscontinuo para producir hidroxietilpiperazina, como se muestra en la Figura 2.

Los datos de la Tabla 1, a continuación, se proporcionan en función de la cantidad de piperazina pura en base seca (es decir, excluyendo el agua en la alimentación como parte de la solución de piperazina) y se asume que la muestra de óxido de etileno incluye 100 % en peso de EO. Se supone que la corriente de producto de HEP, HEP-OT, al salir del sistema de destilación tiene una pureza de aproximadamente 99,3 % en peso, siendo el resto impurezas. Se supone que la corriente de producto de DiHEP, DiHEP-OT, tiene una pureza de aproximadamente 43,7 % en peso, siendo el resto

agua e impurezas. Para la simulación, se supone que la corriente de producto de DiHEP se diluye en agua hasta el 43,7 % en peso de pureza; en la práctica, el agua para la dilución se puede añadir a la corriente de producto de DiHEP después de salir del sistema de destilación. Los datos de la Tabla 1 se basan en la producción de la misma cantidad de producto de HEP (es decir, 47,6 Mlb), suponiendo que los sistemas de destilación son los mismos para los tres ejemplos.

La conversión de piperazina se mide como la conversión de piperazina basada en la alimentación de piperazina pura, sin incluir la piperazina reciclada. Con respecto al rendimiento del producto, el rendimiento de HEP se define como moles de HEP producidos sobre moles de piperazina alimentados al reactor. Además, el rendimiento de DiHEP se define como los moles de DiHEP producidos sobre los moles de piperazina alimentados al reactor. La selectividad molar general de HEP a DiHEP son los moles de HEP producidos sobre los moles de DiHEP producidos.

Tabla 1

	Ejemplo de Trabajo 1	Ejemplo de Trabajo 2	Ejemplo Comparativo A
Alimentación (toneladas)			
Óxido de Etileno	13,2	9,7	13,2
Piperazina pura	20,4	16,9	28,1
Relación molar al reactor			
Relación molar de óxido de etileno a piperazina pura* (sin corriente de reciclaje)	1,37	1,23	1,01
Relación molar de óxido de etileno a piperazina pura total (con corriente de reciclaje)	0,67	0,61	1,01
Producto (toneladas)			
Corriente de producto de HEP (HEP-OT) (~ 99,3 % en peso de pureza)	21,6	21,6	21,6
Corriente de producto de DiHEP (DIHEP-OT) (~ 43,7 % en peso de pureza)**	25,2	10,5	24,41
Conversión de piperazina			
Velocidad de conversión	0,97	0,98	0,70
Rendimiento total (corrientes de productos)			
HEP (%)	69,9	84,7	50,9
DiHEP (%)	38,1	15,8	36,9
Selectividad molar			
HEP a DiHEP	2,6	6,3	2,7
* basada en los moles totales de piperazina pura en base seca, sin incluir piperazina reciclada.			
** la pureza del 43,7 % en peso se basa en la dilución de la corriente de producto de DiHEP resultante con agua			

Con referencia a la Tabla 1, se demostró que el uso de la corriente de piperazina de reciclaje puede permitir un menor requerimiento de alimentación para la piperazina pura sin detrimento de la pureza de la corriente de producto de HEP, pero dando lugar inesperadamente a una tasa de conversión de piperazina y rendimiento general mayores para las corrientes de producto de HEP. Además, con respecto al Ejemplo de Trabajo 1, se encuentra que el uso del CSTR con la corriente de reciclaje puede permitir mejoras significativas para el rendimiento general y una selectividad comparable de HEP a DiHEP en comparación con el proceso semicontinuo convencional del Ejemplo Comparativo A. Con respecto al Ejemplo de Trabajo 2, se descubre que el uso del PFR puede permitir mejoras significativas tanto para el rendimiento general como para la selectividad de HEP a DiHEP y el rendimiento general en comparación con el proceso semicontinuo convencional del Ejemplo Comparativo y el reactor CSTR del Ejemplo de Trabajo 1.

Los datos de la Tabla 1 se preparan utilizando un software de simulación disponible comercialmente, ASPENPLUS™ versión 8.6 (comercializado por Aspen Technology). Las propiedades físicas se desarrollan mediante regresión de datos. El pistón del módulo del reactor (para el reactor PFR), RCSTR (para el reactor CSTR) y el módulo de destilación rigurosa RADFRAC se utilizan dentro del sistema Aspen. El proceso de destilación incluye columnas múltiples. Cada columna está suficientemente escalonada con bandejas o empaques para lograr la pureza de separación del producto deseada. La presión de funcionamiento podría estar bajo vacío. Para los ejemplos, se incluyen las siguientes tres columnas en el proceso de destilación:

1) una unidad de 17 etapas bajo vacío (51 kPa) está configurada para separar el PIP y el agua del material bruto de reacción,

2) una unidad de 17 etapas bajo vacío profundo (0,5 kPa) está configurada para la separación de HEP de DiHEP, y

3) una unidad de 12 etapas bajo presión atmosférica está configurada para la separación de PIP.

El sistema de destilación generalmente está limitado por el trabajo del calderín de la primera columna con la temperatura superior controlada a 110 °C. Para producir la misma cantidad de HEP de la pureza deseada, se comparan las materias primas, la conversión, el rendimiento del producto y la selectividad para los ejemplos. En todos los ejemplos, el trabajo de destilación sigue siendo el mismo para la primera columna a 1,52 kJ/h para una comparación justa. Las corrientes del modelo de Aspen se indican en la Tabla 2, la Tabla 3 y la Tabla 4, para los respectivos Ejemplos de Trabajo 1 y 2 y el Ejemplo Comparativo A.

Para los Ejemplos de Trabajo 1 y 2, los parámetros utilizados en la simulación se encuentran a continuación en las Tablas 2 y 3, respectivamente. En referencia a las Tablas 2 y 3, EO In se refiere a la alimentación de óxido de etileno al reactor y PIP se refiere a la alimentación de piperazina pura al reactor. PIP Rx se refiere a la corriente de piperazina reciclada que se ha diluido con agua para tener una concentración de aproximadamente 68 % en peso de Piperazina, de manera que es la corriente tal como entra en el reactor. HEP Out se refiere a la corriente de hidroxietilpiperazina fuera del sistema de destilación que tiene una pureza superior al 99 % en peso. DiHEP Out se refiere a la corriente de dihidroxietilpiperazina fuera del sistema de destilación diluida con agua para tener una pureza del 43,7 % en peso. La presión HEP Out se refiere a la presión de la columna de destilación que separa la hidroxietilpiperazina de la dihidroxietilpiperazina. La presión DiHEP Out se refiere a la presión a la que se bombea la corriente de DiHEP antes de la dilución hasta una pureza del 43,7 %.

Tabla 2

	EO-IN	PIP-IN	PIP-RX	HEP-OT	DiHEP-OT
Flujo molar (kmol/h)					
Agua	0	7,18	7,95	< 0,01	9,87
Piperazina pura	0	3,19	3,38	0,02	< 0,01
HEP	0	0	0,02	2,22	0,10
DiHEP	0	0	< 0,01	< 0,01	0,85
Óxido de Etileno	4,02	0	0	0	0
Flujo másico (kg/h)					
Agua	0	129,29	143,16	< 0,01	177,80
Piperazina pura	0	247,75	291,13	1,87	< 0,01
HEP	0	0	3,00	288,51	12,87
DiHEP	0	0	0,06	0,03	148,00
Óxido de Etileno	176,90	0	0	0	0
Frac en masa					
Agua	0	0,32	0,33	< 0,01	0,53
Piperazina pura	0	0,68	0,66	0,01	< 0,01
HEP	0	0	0,01	0,99	0,04
DiHEP	0	0	< 0,01	< 0,01	0,44
Óxido de Etileno	1,00	0	0	0	0
Totales					
Flujo total (kmol/h)	4,02	10,37	11,35	2,24	10,82
Flujo total (kg/h)	176,90	404,05	437,35	290,41	338,68

	EO-IN	PIP-IN	PIP-RX	HEP-OT	DiHEP-OT
Flujo molar (kmol/h)					
Flujo total (m ³ /h)	0,20	0,39	0,45	0,29	0,33
Temperatura (°C)					
	20,0	20,0	96,8	92,3	67,0
Presión (kPa)					
	330,9	330,9	330,9	0,4	101,3

Para el Ejemplo de Trabajo 2, los parámetros utilizados en la simulación se encuentran a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3

	EO-IN	PIP-IN	PIP-RX	HEP-OT	DiHEP-OT
Flujo molar (kmol/h)					
Agua	0	7,43	7,84	< 0,01	5,15
Piperazina pura	0	3,30	3,40	0,03	< 0,01
HEP	0	0	0,03	2,78	0,05
DiHEP	0	0	< 0,01	< 0,01	0,44
Óxido de Etileno	3,72	0	0	0	0
Flujo másico (kg/h)					
Agua	0	133,89	141,21	< 0,01	92,70
Piperazina pura	0	284,52	292,93	2,16	< 0,01
HEP	0	0	3,63	361,86	6,71
DiHEP	0	0	0,03	0,04	77,16
Óxido de Etileno	163,75	0	0	0	0
Frac en masa					
Agua	0	0,32	0,32	< 0,01	0,52
Piperazina pura	0	0,68	0,67	0,01	< 0,01
HEP	0	0	< 0,01	0,99	0,04
DiHEP	0	0	< 0,01	< 0,01	0,44
Óxido de Etileno	1,00	0	0	0	0
Totales					
Flujo total (kmol/h)	3,72	10,74	11,27	2,80	5,64
Flujo total (kg/h)	163,75	418,41	437,80	364,06	176,57
Flujo total (m ³ /h)	0,19	0,40	0,45	0,36	0,17
Temperatura (°C)					
	20,0	20,0	97,4	92,7	67,6
Presión (kPa)					
	330,9	330,9	330,9	0,4	101,3

Para el Ejemplo Comparativo A, los parámetros utilizados en la simulación se encuentran a continuación en la Tabla 4. CHEP Out se refiere a la corriente de hidroxietilpiperazina bruta que sale del reactor y entra en el sistema de destilación. PIP Rx se refiere a la corriente de piperazina que sale del sistema de destilación, que para el Ejemplo

Comparativo A no se recicla de vuelta al reactor. HEP Out se refiere a la corriente de hidroxietilpiperazina que sale del sistema de destilación y DiHEP Out se refiere a la corriente de dihidroxietilpiperazina que sale del sistema de destilación diluida con agua para tener una pureza del 43,7 % en peso.

5 Tabla 4

	CHEP*	PIP-RX	HEP-OT	DiHEP-OT
Flujo molar (kmol/h)				
Agua	14,16	4,02	0	13,74
Piperazina pura	1,71	1,71	< 0,01	< 0,01
HEP	3,40	0,05	3,21	0,14
DiHEP	1,18	< 0,01	< 0,01	1,18
Flujo másico (kg/h)				
Agua	255,14	72,34	0	247,57
Piperazina pura	147,29	146,99	< 0,01	< 0,01
HEP	442,77	7,07	417,79	17,92
DiHEP	206,20	0,09	0,04	206,07
Frac en masa				
Agua	0,24	0,32	< 0,01	0,52
Piperazina pura	0,14	0,65	< 0,01	< 0,01
HEP	0,42	0,03	0,99	0,04
DiHEP	0,20	< 0,01	< 0,01	0,44
Totales				
Flujo total (kmol/h)	20,46	5,78	3,21	15,06
Flujo total (kg/h)	1051,41	226,48	417,83	471,56
Flujo total (m ³ /h)	0,99	0,23	0,41	0,46
Temperatura (°C)				
	60,0	98,1	96,9	68,4
Presión (kPa)				
	273,7	102,7	0,4	101,3
*La composición de la corriente CHEP se mide como la salida del reactor de semilote				

Además, para el Ejemplo Comparativo A, los parámetros de reacción de semilote utilizados en la simulación se encuentran a continuación en la Tabla 5.

Tabla 5

Piperazina pura (kg)	28.068
EO (kg)	13.154
Tiempo semilote (h)	2,5
Producto de CHEP (kg)	54.431

REIVINDICACIONES

1. Un proceso continuo para la producción de hidroxietilpiperazina, comprendiendo el proceso:
 - 5 alimentar piperazina pura, piperazina reciclada y óxido de etileno a un reactor para formar hidroxietilpiperazina bruta, siendo el reactor un reactor de tanque agitado continuo o un reactor de flujo pistón; donde una relación molar de óxido de etileno a piperazina pura añadida al reactor es mayor que 1,10; y
 - 10 alimentar continuamente la hidroxietilpiperazina bruta desde el reactor a un sistema de destilación que incluye al menos una columna de destilación, produciendo el sistema de destilación al menos una corriente de piperazina reciclada y una corriente de hidroxietilpiperazina, incluyendo la corriente de piperazina reciclada la piperazina reciclada que se alimenta al reactor para formar la hidroxietilpiperazina bruta e incluyendo la corriente de hidroxietilpiperazina al menos 60 % en peso de hidroxietilpiperazina con respecto a un peso total de la corriente de hidroxietilpiperazina.
2. El proceso según la reivindicación 1, en donde la relación molar de óxido de etileno a piperazina pura añadida al reactor es mayor que 1,15.
3. El proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde una relación molar de óxido de etileno a piperazina total, incluida piperazina pura y piperazina reciclada, es de 0,10 a 1,01.
4. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la corriente de piperazina reciclada incluye de 30 % en peso a 99 % en peso de piperazina.
- 25 5. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el sistema de destilación incluye tres columnas de destilación, una primera columna de destilación recibe la hidroxietilpiperazina bruta del reactor, una segunda columna de destilación recibe una corriente superior de la primera columna de destilación y separa agua de piperazina, y una tercera columna de destilación recibe una corriente inferior de la primera columna de destilación y separa hidroxietilpiperazina de dihidroxietilpiperazina.
- 30 6. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el sistema de destilación produce además una corriente de dihidroxietilpiperazina que incluye al menos 35 % en peso de dihidroxietilpiperazina con respecto a un peso total de la corriente de dihidroxietilpiperazina.
- 35 7. El proceso según la reivindicación 6, en donde en el sistema de destilación la corriente de piperazina reciclada se separa primero antes de separar la corriente de dihidroxietilpiperazina y la corriente de hidroxietilpiperazina una de otra.
- 40 8. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la corriente de piperazina reciclada diluida con agua se alimenta continuamente directamente al reactor.
9. El proceso de las reivindicaciones en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el reactor es un reactor de flujo de pistón.

Figura 1

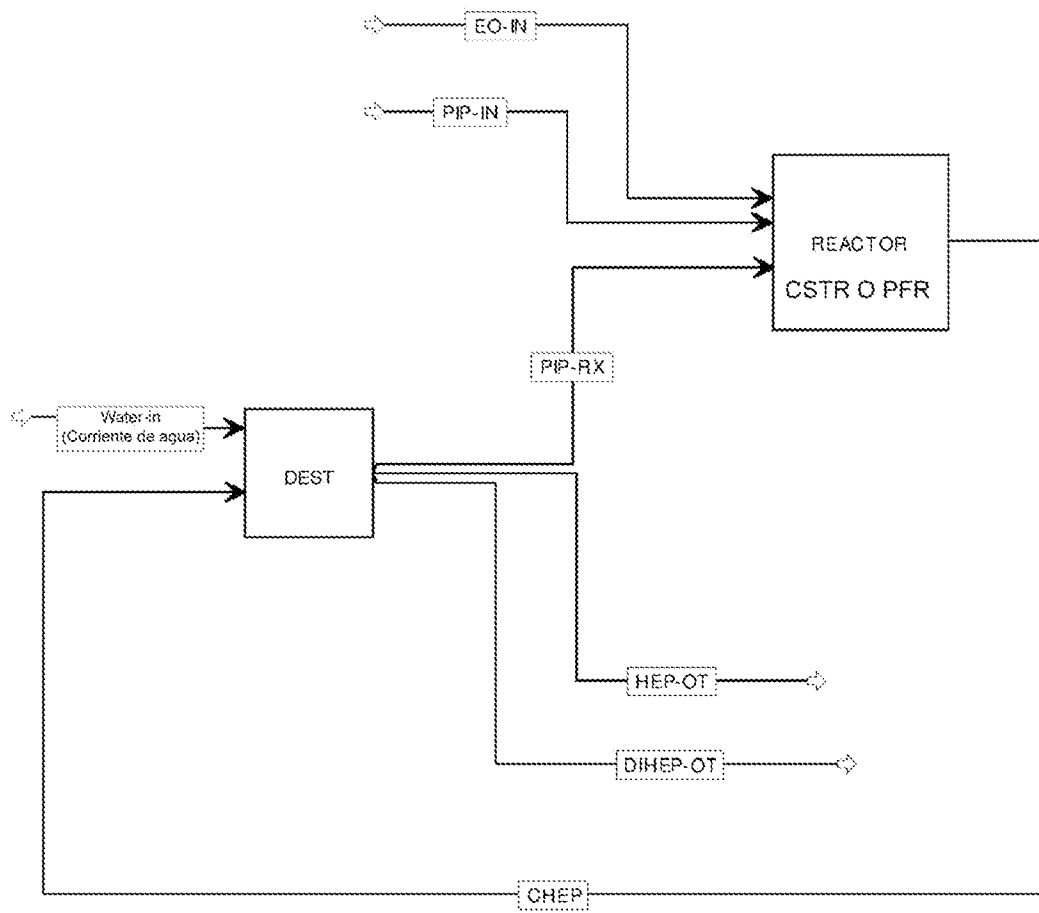


Figura 2
Estado de la técnica

