



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 286 669**

(51) Int. Cl.:
C07C 213/10 (2006.01)
C07C 215/12 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **04765773 .9**
(86) Fecha de presentación : **02.10.2004**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1675816**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **05.07.2006**

(54) Título: **Procedimiento para la separación de trietanolamina a partir de una mezcla de productos obtenida mediante reacción de amoníaco con óxido de etileno.**

(30) Prioridad: **08.10.2003 DE 103 46 779**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2007

(73) Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft**
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es: **Reif, Wolfgang;**
Hammer, Hans;
Ruider, Günther;
Meier, Anton;
Buskens, Philipp y
Frauenkron, Matthias

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 286 669 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

Procedimiento para la separación de trietanolamina a partir de una mezcla de productos obtenida mediante reacción de amoníaco con óxido de etileno.

La invención se refiere a un procedimiento para la separación continua, por destilación, de trietanolamina (TEA) a partir de una mezcla de productos obtenida mediante la reacción, en fase líquida, de amoníaco con óxido de etileno, bajo presión y a elevada temperatura, constituida por monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina así como por amoníaco, agua y etanolamina-éter.

Se conoce, en general, que una TEA, pura e inicialmente incolora (índice de color: aproximadamente 0 hasta 20 APHA según DIN-ISO 6271 (= Hazen)), que ha sido obtenida tras una destilación fraccionada de un producto en bruto de TEA, que ha sido obtenido mediante reacción de amoníaco acuoso con óxido de etileno y eliminación por destilación de la monoetanolamina (MEA) y de la dietanolamina (DEA), puede colorearse, al cabo de un tiempo de almacenamiento de aproximadamente 4 hasta 6 semanas, incluso en recipientes cerrados y bajo la protección de la luz, lentamente de color ligeramente rosa y, finalmente, especialmente cuando se conserva bajo la luz, de color amarillo hasta pardo. Este efecto se acelera bajo la acción de temperaturas elevadas (véanse, por ejemplo, las publicaciones: G.G. Smirnova *et al.*, J. of Applied Chemistry of the USSR 61, página 1508-9 (1988), y Chemical & Engineering News 1996, Sept. 16, página 42, columna central).

Según la publicación Chemical & Engineering News 1996, Sept. 16, página 42, un mol de TEA se descompone, a temperatura elevada, para dar un mol de etanolamina y dos moles de acetaldehído. El acetaldehído se condensa para dar crotonaldehído, que forma, a su vez, con etanolamina una base de Schiff. Esta base de Schiff, insaturada, conduce a productos coloreados en la TEA a través de una 1,4-polimerización.

Para la evaluación de la calidad del color de una TEA pura se ha acreditado el ensayo denominado de neutralización de los ácidos, además de los ensayos de almacenamiento, que son costosos en tiempo, en los cuales se mide el índice de color APHA (según DIN-ISO 6271) de la TEA en función del tiempo de almacenamiento.

Este ensayo de neutralización de los ácidos permite la evaluación, en el transcurso de pocos minutos, de la estabilidad cromática al almacenamiento de la TEA recién preparada.

El ensayo ha sido descrito en las publicaciones japonesas JP-A-62 019 558 (Derwent Abstract Nr. 87-067647/10) y JP-A-62 005 939 (Derwent Abstract Nr. 87-047397/07), según las cuales la TEA se trata (se neutraliza) con ácido acético, con ácido cítrico, con ácido sulfúrico, con ácido clorhídrico o con ácido fosfórico y a continuación se mide la extinción de las bandas de absorción a 420 nm y a 530 nm. Si durante la realización del ensayo no se presenta una coloración rosa de la TEA, apreciable a simple vista, y si los valores medidos de la extinción permanecen suficientemente pequeños, la TEA será cromáticamente estable al almacenamiento, permaneciendo por lo tanto incolora durante un período de tiempo de varios meses.

En la literatura se han descrito diversos procedimientos para la obtención de TEA pura e incolora hasta ligeramente coloreada.

La publicación EP-A-4015 describe que puede obtenerse etanolamina con una baja coloración mediante adición de ácido fosforoso o bien de ácido hipofosforoso durante la obtención de la etanolamina y/o durante la elaboración por destilación.

La publicación EP-A-36 152 y la publicación EP-A-4015 explican la influencia de los materiales empleados en el procedimiento para la obtención de las alcanolaminas sobre la calidad cromática de los productos del procedimiento y recomiendan acero exento de níquel o bien acero pobre en níquel.

La publicación US-A-3 819 710 divulga un procedimiento para mejorar la calidad cromática de las etanolaminas mediante hidrogenación de las etanolaminas en bruto en presencia de catalizadores elegidos. Sin embargo el procedimiento es industrialmente complicado y no conduce a un artículo de TEA que permanezca incoloro durante varios meses.

La publicación US-A-3 207 790 describe un procedimiento para mejorar la calidad cromática de las alcanolaminas mediante adición de un hidruro de boro de un metal alcalino.

La publicación US-A-3 742 059 y la publicación DE-A-22 25 015 describen la mejora de la calidad cromática de las alcanolaminas mediante la adición de un éster de alcanolamina del ácido bórico o bien de boratos de metales alcalinos/de metales alcalinotérreos.

Sin embargo, la presencia de un producto auxiliar para la estabilización de la TEA no es deseable en muchos campos importantes para la aplicación de la TEA.

La adición ulterior de pequeñas cantidades de óxido de etileno a la TEA recién destilada conduce, según la publicación US-A-4 673 762, igualmente, a una decoloración y a una estabilización cromática. Sin embargo el método es cuestionable por motivos toxicológicos.

ES 2 286 669 T3

La publicación GB-A-1 062 730 describe un procedimiento para la purificación de etanolaminas mediante destilación pura en presencia de silicatos o de aluminatos.

La publicación JP-A-62 019 558 (Derwent Abstract Nr. 87-067647/10) describe la obtención de TEA cualitativamente buena mediante el tratamiento de TEA en bruto con óxidos inorgánicos a 170 hasta 250°C y, a continuación, destilación en ausencia de oxígeno.

Se consiguen resultados similares, según la publicación JP-A-62 005 939 (Derwent Abstract Nr. 87-047397/07), cuando se calienta TEA en bruto con exclusión del aire, durante 1 hasta 10 horas a 170 hasta 250°C y a continuación se destile en vacío.

La publicación SU-A-326 178 (Derwent Abstract Nr. 63384T-AE) describe la obtención de TEA con una buena calidad cromática mediante reacción cuidadosa de monoetanolamina (MEA) o de dietanolamina (DEA), anhídridos, o mezclas de ambas sustancias con óxido de etileno a temperaturas por debajo de 50°C.

Se consiguen resultados similares según las publicaciones SU-A-228 693 (Chem. Abstr. 70, 77305 y siguientes (1969)) y GB-A-1 092 449, si se hace reaccionar amoníaco con óxido de etileno a una temperatura menor/igual que 35°C y si se destila la mezcla de etanolamina, obtenida, con exclusión del aire.

Desde el punto de vista económico no son rentables aquellos procedimientos, en los cuales tenga lugar la reacción con óxido de etileno a bajas temperaturas, debido a los prolongados tiempos de residencia y a los bajos rendimientos espacio-tiempo, relacionados con los mismos.

Por lo tanto, la tarea de la invención consistía en conseguir un procedimiento para la separación de trietanolamina a partir de una mezcla de productos, que se obtiene mediante la reacción de amoníaco con óxido de etileno, según el cual puede alcanzarse una elevada pureza para la trietanolamina. La obtención de los productos puros de trietanolamina, comercializables, debe ser, además, especialmente sencilla y económica.

Para resolver esta tarea se proponen las medidas contenidas en la parte característica de la reivindicación 1.

Otras medidas se deducen de las reivindicaciones dependientes 2 hasta 4.

La invención emplea una mezcla de productos, que se obtiene de la manera siguiente. En primer lugar se prepara, por ejemplo según la publicación EP-A-673 920, mediante reacción de amoníaco acuoso con óxido de etileno en fase líquida bajo presión y temperatura elevada en un reactor adecuado, una mezcla de etanolamina, que contiene los componentes principales constituidos por la monoetanolamina (MEA), la dietanolamina (DEA) y la trietanolamina (TEA).

Las temperaturas de la reacción en este caso están comprendidas, en general, entre 110 y 180°C, preferentemente entre 120 y 150°C, y las presiones están comprendidas entre 50 y 150 bares (5 hasta 15 MPa), preferentemente desde 75 hasta 120 bares (7,5 hasta 12 MPa). La relación molar entre el amoníaco y el óxido de etileno está comprendida entre 1:1 y 100:1, preferentemente entre 3:1 y 50:1, de forma especialmente preferente entre 4:1 y 15:1, y el amoníaco se emplea como solución acuosa del 60 hasta el 99,99%, preferentemente del 70 hasta el 95%. El óxido de etileno empleado puede añadirse como cantidad total, de una sola vez, o en dos hasta diez, preferentemente en dos hasta seis cantidades parciales de, respectivamente, el 10 hasta el 70% en peso (referido a la cantidad total).

Si se trabaja con una relación molar entre el amoníaco y el óxido de etileno mayor que 1:1, se eliminará por destilación a continuación, a partir de la mezcla de productos obtenida, de manera en sí conocida, el amoníaco en exceso junto con una parte del agua bajo presión y, a continuación, el agua residual a presión reducida o en ausencia de presión. Queda remanente un producto en bruto que contiene, esencialmente, MEA, DEA y TEA con un contenido en agua menor que el 0,3% en peso, preferentemente menor que el 0,1% en peso.

Tras la separación por destilación, subsiguiente, de la monoetanolamina (MEA) a presión reducida, queda un producto en bruto constituido por DEA, TEA y pequeñas cantidades de componentes secundarios, tales como por ejemplo la (2-(2-hidroxietoxi)etil)-di-(2-hidroxietil)-amina, la (2-(2-hidroxietoxi)etil)-(2-hidroxietil)-amina y la N,N'-di-(2-hidroxietil)-piperazina. Una mezcla en bruto típica contiene aproximadamente un 70% en peso de DEA y aproximadamente un 30% en peso de TEA.

La composición de este producto en bruto puede oscilar según la relación molar originalmente empleada entre el amoníaco y el óxido de etileno.

Por regla general, la mezcla de etanolamina, obtenida de este modo, puede someterse directamente a una destilación fraccionada, obteniéndose sucesivamente DEA y TEA puras. Sin embargo, es posible, de manera alternativa, una manera de proceder según la cual se hace reaccionar en fase líquida este producto en bruto, que contiene esencialmente DEA y TEA, que presenta un contenido en agua menor que el 0,3% en peso, preferentemente menor que el 0,1% en peso, y un contenido en amoníaco menor que el 0,1% en peso, preferentemente menor que el 0,01% en peso, con 0,6 hasta 1,2 moles, preferentemente con 0,8 hasta 1,1 moles de óxido de etileno por átomo gramo de hidrógeno enlazado sobre el nitrógeno en el producto en bruto, a temperaturas comprendidas entre 110 y 180°C, preferentemente

ES 2 286 669 T3

comprendidas entre 120°C y 180°C. Esta reacción se verifica, en general, como se ha descrito en la publicación GB-A-1 453 762. Preferentemente, se lleva a cabo la reacción en reactores tubulares y en varias etapas, haciéndose reaccionar, por ejemplo, en una primera etapa de la reacción, a temperaturas comprendidas, preferentemente, entre 125 y 165°C, desde un 50 hasta un 80% en peso del óxido de etileno empleado, haciéndose reaccionar en una segunda etapa de la reacción, a temperaturas comprendidas, preferentemente, entre 150 y 180°C, la cantidad restante del óxido de etileno empleado y, en una tercera etapa de la reacción, se completa la reacción a temperaturas desde 120 hasta 150°C.

La mezcla de productos, obtenida de este modo, constituida por MEA, DEA y TEA así como por etanolamina-éter y agua, se destila en dos etapas según la invención. Para ello son adecuados los dispositivos de destilación usuales. Tales dispositivos son conocidos por un técnico en la materia. Preferentemente, se empleará una columna de destilación con, al menos, una subdivisión transversal o con una subdivisión longitudinal, realizada en forma de un plato, de una pared separadora, de empaquetaduras ordenadas o de cuerpos de relleno. La columna se hace trabajar con una temperatura en la cola convenientemente comprendida entre 160°C y 210°C. La presión elegida se mueve, en este caso, entre los valores comprendidos desde 0,5 mbares hasta 5 mbares. La columna se establece de tal manera, que la relación de reflujo resulte entre 0,05 y 0,5, preferentemente entre 0,1 y 0,4. La mezcla de productos, a ser separada, se alimentará preferentemente en la mitad superior de la columna.

Para posibilitar una separación efectiva de la trietanolamina (TEA), se retirará y se purgará, en una primera etapa de destilación, la fracción de punto de ebullición bajo por la cabeza de la columna y la fracción con punto de ebullición elevado por la cola de la columna. La fracción de punto de ebullición medio, remanente, con un contenido en trietanolamina > 98,5% en peso y con un contenido en dietanolamina < 0,2% en peso, se destila en una segunda etapa.

Debido a la sensibilidad de la mezcla de productos con respecto a la temperatura es conveniente hacer funcionar la columna con un evaporador, que presente una baja temperatura en la pared así como un pequeño contenido en líquido. En conjunto, se ha revelado como especialmente conveniente, el empleo de un evaporador de película descendente. La cola de la columna y la cola del evaporador se configurarán en este caso de tal manera, que el tiempo de residencia de la fracción de punto de ebullición elevado en la cola de la columna esté comprendido entre 1 minuto y 60 minutos. Con estos tiempos de residencia se alcanza un óptimo en la separación de la fracción de punto de ebullición medio y se evita la formación de productos secundarios indeseables.

Según una forma preferente de realización del procedimiento según la invención, se lleva a cabo la destilación de la mezcla de productos en dos columnas de destilación interconectadas (véase la figura 1). En este caso, se alimentará la mezcla en bruto de TEA, a ser separada, en general, por la parte superior de una primera columna (1). Por la cabeza de esta columna se retira una fracción de punto de ebullición bajo y se recicla nuevamente hasta la elaboración de la etanolamina. Por la cola de la columna (1) pueden purgarse, en caso necesario, componentes de elevado punto de ebullición. La fracción de punto de ebullición medio, obtenida en la primera etapa de la destilación, se retira por una descarga lateral de la columna (1), se conduce hasta el extremo inferior de una segunda etapa de destilación - columna (8) - y se destila. Es ventajoso emplear también la columna (8) con al menos una subdivisión transversal o longitudinal, realizada en forma de un plato, de una pared separadora, de empaquetaduras ordenadas o de cuerpos de relleno. Los productos de elevado punto de ebullición, formados en la columna (8) se reciclan de nuevo hasta la zona central de la columna (1). En la cabeza de la segunda columna (8) se presenta TEA pura. La relación de reflujo en la columna (8) está comprendida entre 0,2 y 0,7. Preferentemente, se harán trabajar la primera columna y la segunda columna con perfiles de temperaturas aproximadamente idénticos.

Según una variante del procedimiento, especialmente ventajosa, se lleva a cabo la destilación de la mezcla de productos en una columna con pared separadora. Una columna con pared separadora es, en principio, una simplificación, desde el punto de vista de la instalación, de dos columnas de destilación acopladas térmicamente. Ésta contiene, por regla general, una pared separadora dispuesta verticalmente y que se extiende por encima y por debajo del punto de alimentación, que subdivide a la columna en una zona de alimentación y en una zona de descarga. Para la realización del procedimiento según la invención puede estar configurada la columna con pared separadora como columna empaquetada que contenga cuerpos de relleno o que contenga empaquetaduras ordenadas o como columna de platos. La mezcla de productos se introduce en la columna (12) en la zona central de la pared separadora (13) (figura 2). La primera etapa de destilación se lleva a cabo en la parte de alimentación (14) de la columna y la fracción de punto de ebullición medio, remanente en la cola de la columna, tras retirada de la fracción de bajo punto de ebullición por la cabeza de la columna y de la fracción de elevado punto de ebullición por la cola de la columna, se destila en la parte de descarga (15) de la columna, llevándose a cabo la descarga de la trietanolamina pura (TEA) a través de una descarga lateral (20) en la zona central media de la pared separadora y los productos de elevado punto de ebullición, formados en la segunda etapa de destilación se purgan igualmente por la cola de la columna.

El procedimiento, según la invención, proporciona trietanolamina (TEA) con un grado de pureza > 99,4% y con un índice de color APHA $\leq$ 30.

Se obtendrá TEA con una calidad cromática especialmente buena con índices de color $\leq$ 20 y con elevada estabilidad cromática cuando se añada, como se ha descrito en la publicación EP 4015, una cantidad activa de ácido fosforoso o de ácido hipofosforoso o bien de sus derivados como paso previo o durante la síntesis de la etanolamina a partir de óxido de etileno y de amoníaco o bien en el transcurso de la elaboración por destilación de la mezcla de etanolamina obtenida. Preferentemente se lleva a cabo la dosificación como paso previo a la destilación pura de la TEA. Cuando el aditivo se añada, tras la reacción del óxido de etileno y del amoníaco, en la destilación de la etanolamina, obtenida a

ES 2 286 669 T3

partir de la misma, la cantidad a ser dosificada estará comprendida entre un 0,005 y un 2% en peso, referido a la suma de las etanolaminas.

La invención se explica a continuación con mayor detalle con referencia al dibujo, por medio de ejemplos de realización.

Se muestran

en la figura 1 una instalación en representación esquemática con

- (1) una primera columna, que comprende
- (2) una sección de rectificación y
- (3) una sección de enriquecimiento,
- (4) un evaporador de película descendente,
- (5) una alimentación de la columna,
- (6) una descarga de cabeza,
- (7) una descarga de cola, así como
- (8) una segunda columna, que está interconectada a través de
- (9) un primer conducto de conexión y
- (10) un segundo conducto de conexión con la primera columna y que presenta
- (11) una descarga de cabeza para la descarga de la TEA pura

y

en la figura 2 una columna con pared separadora (12) con

- una pared separadora meridiana (13), mediante la cual se forma
- una parte de alimentación (14) y
- una parte de descarga (15),
- un evaporador de película descendente (16),
- una alimentación para la columna (17),
- una descarga de cabeza (18),
- una descarga de cola (19),
- una descarga lateral (20) para la descarga de la TEA pura y
- una descarga lateral (21) para la retirada de una corriente de productos de bajo punto de ebullición rica en DEA.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se conducen 340 kg/h de una mezcla de alimentación, constituida por un 76,4% de TEA, un 22,4% de DEA, un 1,1% de etanolamina-éter, un 0,02% de agua y un 0,1% de ácido fosforoso, en estado líquido, con una temperatura de alimentación de 180°C, a (5) de la primera columna (1). La columna se hace funcionar con una presión de cabeza de 2 mbares. En la descarga de la cola (7) de la columna se verifica la purga de 50 kg/h de una mezcla constituida por un 93% de TEA y un 6,9% de etanolamina-éter a una temperatura de 190°C. El tiempo de residencia del líquido en la cola es, aproximadamente, de 45 minutos. Por la cabeza (6) de la columna se descargan 120 kg/h de una mezcla constituida por un 67% de DEA, un 32,4% de TEA y un 0,4% de etanolamina-éter y se envía a la mezcla de salida. La temperatura de esta corriente es de 99°C; la relación de reflujo es de 0,2. A través del primer conducto de conexión (9) se retiran 240 kg/h de una corriente rica en TEA y se introduce en la segunda columna (8).

ES 2 286 669 T3

La columna (8), equipada con una empaquetadura de tela metálica, se hace trabajar a un vacío en cabeza de 3,5 mbares. La mezcla de alimentación, entrante, tiene una temperatura de 183°C. La relación de reflujo en la columna es de 0,4. A través del segundo conducto de conexión (10) se reciclan, por hora, 70 kg de una corriente hasta la primera columna (1). La corriente, con una temperatura de 179°C, contiene un 98,9% de TEA, un 0,4 % de DEA y un 0,7% de etanolamina-éter. En la cabeza (11) de esta columna se presentan, a una temperatura de 171°C, 170 kg/h de TEA con una pureza del 99,6%. El índice de color de este producto es de 2 APHA.

Ejemplo 2

Se alimentan 2.300 kg de una mezcla constituida por 1.800 kg de TEA, 490 kg de DEA; 20 kg de etanolamina-éter, 500 ppm de agua y 500 ppm de ácido fosforoso, por hora, a través del conducto de alimentación (17) a una columna con pared separadora (12) según la figura 2. La columna se hace trabajar a un vacío en cabeza de 3 mbares. La temperatura de alimentación es de 100°C aproximadamente. A través de la descarga de cabeza (18) se retiran aproximadamente 2.400 kg/h de una corriente rica en DEA. Aproximadamente 800 kg/h, de los anteriores, se reciclan hasta la elaboración de la DEA. Los 1.600 kg/h, restantes, llegan como reciclo de nuevo hasta la columna de pared separadora, distribuyéndose la cantidad a partes iguales entre la parte de alimentación (14) y la parte de descarga (15). Aproximadamente 450 kg/h de productos de elevado punto de ebullición se enriquecen en la cola de la columna y se purgan con una temperatura de 190°C a través de la descarga de cola (19). En la parte de descarga (15) de la columna de pared separadora (12) se concentra la TEA y se retira con una velocidad de 1.050 kg/h en estado líquido a través de la descarga lateral (20). Se obtiene TEA con un grado de pureza del 99,5%. El contenido en DEA es del 0,1%.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la separación por destilación, continua, de trietanolamina a partir de una mezcla de productos, constituida por monoetanolamina, por dietanolamina y por trietanolamina así como por etanolamina-éter y agua, obtenida mediante la reacción, en fase líquida, de amoníaco con óxido de etileno bajo presión y a elevada temperatura, **caracterizado** porque la mezcla de productos se destila en dos etapas, retirándose y purgándose en la primera etapa la fracción de punto de ebullición bajo y la fracción de punto de ebullición elevado, destilándose en la segunda etapa la fracción de punto de ebullición medio con un contenido en trietanolamina > 99,4% en peso y con un contenido en dietanolamina < 0,2% en peso.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la destilación de la mezcla de productos se lleva a cabo en una primera columna y en una segunda columna interconectada con la misma.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la destilación de la mezcla de productos se lleva a cabo en una columna con pared separadora.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque la mezcla de productos se alimenta a la columna en la zona central de la pared separadora y se descarga la trietanolamina a partir de la columna.

FIG.1

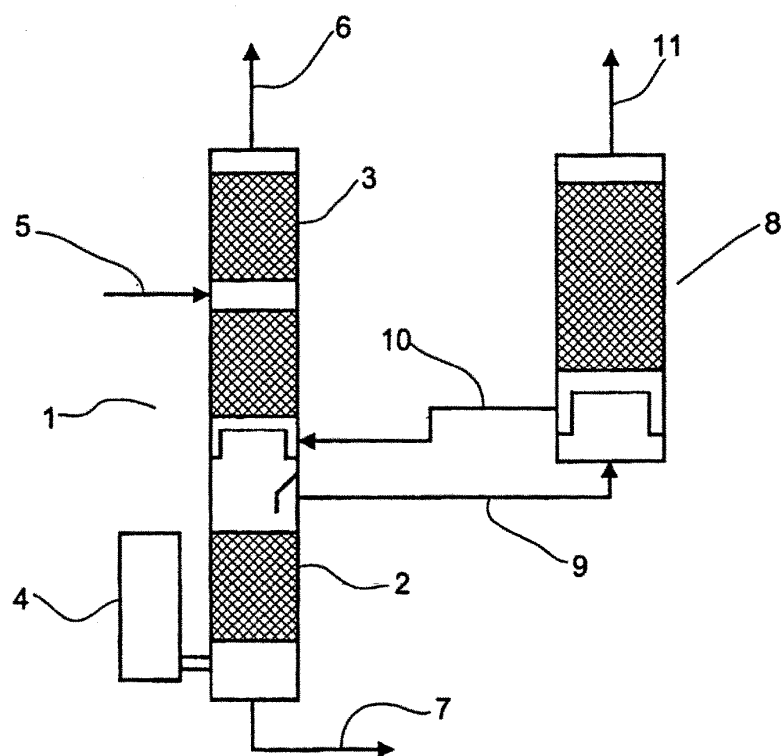


FIG.2

