

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 626**

51 Int. Cl.:
C07C 209/48 (2006.01)
C07C 211/14 (2006.01)
C07C 255/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08709228 .4**
96 Fecha de presentación: **27.02.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2114861**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.11.2009**

54 Título: **Método de preparación de trietilentetraamina**

30 Prioridad:
01.03.2007 EP 07103286

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.11.2012

73 Titular/es:
BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DE

72 Inventor/es:
DAHMEN, KIRSTEN;
OFTRING, ALFRED;
HUGO, RANDOLF;
BAUMANN, KATRIN;
HAHN, THILO y
MELDER, JOHANN-PETER

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 390 626 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

Método de preparación de trietilentetraamina

La presente invención hace referencia a un método para la preparación de trietilentetraamina (TETA) mediante hidrogenación de etilendiaminodiacetonitrilo (EDDN) en un catalizador. EDDN también puede opcionalmente estar presente como componente de una mezcla de aminonitrilo, que contiene adicionalmente etilendiaminamonoacetoni-
5 etilendiaminamonoacetoni-
5 etilendiaminamonoacetoni-
5 etilendiaminamonoacetoni-

Se conoce en términos generales que los nitrilos alifáticos que opcionalmente están sustituidos con otros grupos funcionales, pueden hidrogenarse en presencia de catalizadores hacia las aminas correspondientes. Como se indica abajo, tales métodos de hidrogenación también son conocidos para diversos aminonitrilos para producir algunas aminas. Sin embargo, hasta ahora no se ha descrito en ninguna parte que TETA también puede prepararse a partir del aminonitrilo EDDN u opcionalmente de una mezcla de aminonitrilo que contiene EDDN y EDMN mediante hidrogenación directa del aminonitrilo. No obstante, los métodos conocidos hasta ahora para la preparación de TETA, tal como se indica abajo, están asociados con desventajas.

En el estado de la técnica se describen numerosos procesos para hidrogenar los α -aminonitrilo aminoacetoni-
15 (AAN) e iminodiacetonitrilo (IDAN) o β -aminonitrilos. De esta manera es conocido que la hidrogenación de β -aminonitrilos por lo regular transcurre sin problemas, mientras que la hidrogenación de α -aminonitrilos está asociada con la presentación de numerosas desventajas, como la hidrogenólisis del enlace C-CN o del enlace R_2N-C . El "Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis, páginas 213 - 215" muestra la problemática de la hidrogenación de α -aminonitrilos mediante α -alquilaminonitrilos o α -aminonitrilos cíclicos en comparación con β -aminonitrilos. Los problemas de estabilidad conocidos de los α -aminonitrilos son supuestamente la causa principal de por qué hasta hoy solo se describe en detalle la hidrogenación de los α -aminonitrilos AAN o IDAN hacia EDA (etilendiamina) y DETA (dietilentriamina). Sin embargo, a escala industrial EDA o DETA se producen mediante los procesos de EDC o MEOA descritos abajo. No obstante, no se conoce una hidrogenación correspondiente para α -aminonitrilos superiores.

En DE-A 3 003 729 se describe un proceso para hidrogenar nitrilos alifáticos, alquilenoxinitrilos y alquilenaminonitrilos hacia aminas primarias en presencia de un sistema disolvente en un catalizador de cobalto o de rutenio. El sistema disolvente usado contiene, además de agua y amoníaco, un éter o poliéter. Los alquilenaminonitrilos o alquilenoxinitrilos que pueden emplearse como materiales de partida se definen respectivamente mediante fórmulas generales complejas. Entre otros, como compuestos concretos o ejemplos que pueden hidrogenarse hacia diaminas correspondientes, se indican etilendiamindipropionitrilo (EDDPN; también denominado N,N'-bis(cianoetil)-etilendiamina) o 3,3'-(etilendioxi)-dipropionitrilo. En contraste, DE-A 3 003 729 no revela indicio alguno del uso de compuestos individuales de derivados de EDA con sustituyentes cianometilo, como EDDN o EDMN. Además, éste último mencionado no cabe bajo la definición general de alquilenaminonitrilos según este documento.

EP-A 0 382 508 describe un método para la producción por cargas de poliaminas alifáticas, no cíclicas en fase líquida sobre catalizadores de cobalto Raney, preferentemente en presencia de amoníaco anhidro. En este caso se suministra una solución de polinitrilo a una zona de reacción que contiene el catalizador de cobalto de Raney en una atmósfera esencialmente libre de oxígeno. Durante todo el tiempo de reacción la solución de polinitrilo se introduce con una velocidad que no es mayor que la velocidad máxima con la que reacciona el polinitrilo con el oxígeno en la zona de reacción. Con este método las poliaminas pueden prepararse a partir de polinitrilos, como iminodiacetonitrilo (IDAN), nitrilotriacetoni-
40 (IDAN), nitrilotriacetoni-
40 (IDAN), nitrilotriacetoni-
40 (IDAN), nitrilotriacetoni-

EP-A 212 986 se refiere a otro método, en el que los polinitrilos alifáticos iguales a los de EP-A 0 382 508 pueden hidrogenarse hacia las poliaminas correspondientes sobre un catalizador de cobalto de Raney en presencia de una amina primaria o secundaria, líquida, contenida en la corriente de alimentación. Entre otros, como componentes de amino presentes obligatoriamente, se hace mención de etilendiamina (EDA) además de otras numerosas aminas primarias o secundarias.

EP-A 1 209 146 se refiere a otro método para la hidrogenación continua de nitrilo en aminas primarias, en cuyo caso los respectivos nitrilo se usan en fase líquida sobre un catalizador de Raney activado, suspendido, a base de una aleación de aluminio y la reacción en ausencia de amoníaco y de compuestos básicos de metal alcalino y de metal alcalino térreo. En calidad de nitrilos, además de muchos otros, también pueden convertirse IDAN, EDTN, EDDPN o etilendiaminmonopropionitrilo (EDMPN) en las correspondientes etilenaminas.

EP-B 0 913 388 se refiere a un método para la hidrogenación catalítica de nitrilos, que comprende el contacto del nitrilo con hidrógeno en presencia de un catalizador de esponja de cobalto en condiciones para la realización de la conversión del grupo nitrilo en la amina primaria. El catalizador de esponja de cobalto ha sido tratado previamente

con una cantidad catalítica de hidróxido de litio y el método se realiza en presencia de agua. Como nitrilos son adecuados los nitrilos alifáticos con 1 a 30 átomos de carbono, entre otros también β -aminonitrilos como dimetilaminopropionitrilo. Otro método para preparar poliaminas a partir de los polinitrilos correspondientes se divulga en DE-A 27 55 687. En este método se realiza la hidrogenación sobre un catalizador de hidrogenación en forma de tabletas en presencia de un estabilizador que inhibe la descomposición del catalizador. Como polinitrilo, entre otras, puede usarse etilendiamindipropionitrilo (EDDPN). Como estabilizador es adecuado, entre otras, EDA.

US-A 2006/0041170 se refiere a un método para la producción de TETA, principalmente de sales de TETA, y a su uso como medicamentos. En este proceso de varias etapas primero se prepara EDDN. A continuación se hace reaccionar EDDN con benzaldehído con la formación de un derivado de imidazolidina (cíclico). Este compuesto cíclico que tiene dos grupos ciano se reduce, por ejemplo mediante reacción con hidrógeno, en cuyo caso se obtiene el correspondiente compuesto de diamina cíclico. Este compuesto de diamino se hidroliza a su vez en presencia de un ácido con la obtención de la correspondiente sal de TETA. En una modalidad alterna, el compuesto de diamina cíclico también reacciona con benzaldehído con la formación del correspondiente compuesto de diimina, que se hidroliza a su vez a continuación en presencia de un ácido con la obtención de la correspondiente sal de TETA. Como otra variante del método, en este documento se describe la reacción de EDDN con grupos protectores Boc (grupos ter-butoxi-carbonylo). El derivado de EDDN, obtenido en este caso, protegido dos veces con grupos protectores Boc se hidrogena a continuación con la obtención del correspondiente derivado de TETA protegido. El retiro de los grupos protectores Boc se efectúa mediante hidrólisis ácida y con la obtención de la correspondiente sal de TETA. Lo desventajoso en este método descrito en US-A 2006/0041170 es principalmente que se trata de un método de hidrogenación de varias etapas en el que el material de partida EDDN empleado primero debe derivatizarse químicamente con el fin de realizar la hidrogenación. Además es desventajoso que primero se produzca TETA como sal y no en la forma de base libre.

De esta manera, en el estado de la técnica no se describe en ninguna parte que pueden emplearse EDDN o mezclas de aminonitrilo que contienen EDDN y EDMN mediante hidrogenación directa del aminonitrilo para producir TETA y opcionalmente otras etilenaminas. Sin embargo, son conocidos otros métodos (a escala industrial) para la producción de TETA.

EP-A 222 934 se refiere a un método para la producción de alquilenpoliaminas superiores mediante conversión de un dihaloalcano vecinal con un exceso de amoníaco en fase acuosa con la adición de una base fuerte, en cuyo caso se forma un producto intermedio de imina que a continuación se hace reaccionar con una alquilenpoliamina con la formación de la alquilenpoliamina superior. Como dihaloalcano vecinal es adecuado principalmente dicloruro de etileno (EDC o 1,2-dicloroetano). Como alquilenpoliaminas se emplean principalmente etilendiamina o etilenaminas superiores como DETA, pero también TETA y tetraetilpentaamina (TEPA). En este método (método EDC) se produce una mezcla de diferentes etilenaminas (etilenaminas lineales como EDA, DETA, TE-TA, TEPA o etilenaminas superiores, así como derivados cíclicos como piperazina (Pip) o aminoetil-piperazina (AEPip)). Dependiendo de cual etilenamina se suministre a los materiales de partida EDC y NH_3 , la mezcla de reacción contiene una fracción correspondiente de etilenaminas superiores. Si, por ejemplo, debe producirse de manera direccionada TEPA, a los materiales de partida EDC y NH_3 se suministra la etilenamina TETA. De esta manera el producto (mezcla de etilenamina) contiene una fracción superior de TEPA, aunque también las otras etilenaminas mencionadas previamente así como las etilenaminas cíclicas. Lo desventajoso en este método es principalmente que el método transcurre con una baja selectividad (respecto de los componentes de la mezcla de etilenamina obtenida) y que primero debe prepararse una etilenamina especial (por ejemplo DETA), la cual se incorpora después al proceso con el fin de producir de manera dirigida la etilenamina superior siguiente (por ejemplo TETA) o de incrementar el rendimiento. Este método representa además un problema de corrosión debido a los materiales de partida (haloalcanos) así como al ácido clorhídrico producido y a las sales producidas.

US-A 3,462,493 se refiere a un método para producir TETA, en cuyo caso un exceso al menos cinco veces molar de EDA con dicloruro de etileno o dibromuro de etileno. Como subproductos se generan aquí principalmente Pip o piperazinoetiletilendiamina.

DE-T 689 11 508 describe un método alternativo para producir polialquilenaminas extendidas linealmente como TETA. En este método se hace reaccionar un alcohol alifático bifuncional con un reactante de amina en presencia de un catalizador que contiene tungsteno. Como alcohol alifático bifuncional es adecuada principalmente monoetanolamina (MEOA), como reactantes de amina pueden emplearse, por ejemplo, EDA o DETA. Mediante este método se obtienen en principio mezclas a partir de polialquilenaminas extendidas linealmente (es decir mezclas de etilenamina). En estas mezclas de etilenamina están contenidas etilenaminas DETA, TETA, TEPA, Pip, AEPip o derivados de piperazina de etilenaminas superiores, en cuyo caso la fracción de los componentes respectivos varía dependiendo de reactantes de amina empleados. En tanto se usa reactante de amina DETA, se obtiene una mezcla de etilenamina con una fracción alta de TETA y TEPA. En este método es desventajoso que el método transcurre con una baja selectividad (respecto de los componentes de la mezcla obtenida de etilenamina) y que primero debe sintetizarse una etilenamina adicional, la cual reacciona con el alcohol alifático bifuncional (por ejemplo MEOA). En este caso se generan en gran cantidad subproductos, tales como aminoetiletanolamina (AEEA) o etilenaminas superiores que contienen hidroxilo, las cuales son de bajo interés económico. La cantidad más grande de

subproductos producidos se fundamenta en que MEOA y las etanolaminas superiores (por ejemplo AEEA) pueden reaccionar consigo mismas en lugar de con la amina empleada. Debido a las muchas (estadísticamente) posibilidades de reacción, la selectividad hacia la TETA lineal es bastante baja y no es controlable a causa de los co-productos. La síntesis es posible solo en una conversión parcial.

5 Una panorámica de la producción de etilenaminas es suministrada en el informe SRI "CEH Product Review Ethyleneamines"; SRI International, 2003; páginas 53-54, en el cual EDA o DETA, en particular, se preparan mediante los procesos arriba descritos (usando los materiales de partida EDCo MEA). En tal caso se forman etilenaminas superiores tales como TETA o TEPA como subproductos o se obtiene en un rendimiento relativamente alto mediante una reacción más de los materiales de partida con EDA o DETA.

10 El objetivo de la presente invención es, por consiguiente, proporcionar un método simple y económico para la producción de TETA en forma dirigida.

Este objeto se logra mediante un método para preparar trietilentetraamina (TETA), el cual comprende hidrogenar etilendiaminodiacetonitrilo (EDDN) en presencia de un catalizador y un disolvente y la presión asciende a 30 hasta 250. En tanto EDDN esté presente en una mezcla de aminonitrilo que contiene al menos 30 % en peso de EDDN y al menos 5 % en peso de etilendiaminomonooacetónitrilo (EDMN), además de TETA como otro producto principal también se obtiene DETA. En el marco de la presente invención hidrogenar significa la reacción de EDDN u opcionalmente de otros aminonitrilos con hidrógeno.

El método de la invención tiene la ventaja que pueden producirse TETA con una alta conversión y/o selectividad. La selectividad elevada se muestra principalmente en que el EDDN empleado se hidrogena de modo predominante hacia TETA. Los subproductos formados en tal caso son principalmente otras etilenaminas lineales como DETA o TEPA. La fracción de etilenaminas cíclicas como AEPip es relativamente baja en el proceso de la invención. Sin embargo, las otras etilenaminas también son parcialmente productos valiosos interesantes (principalmente las etilenaminas lineales como DETA), cuyo aislamiento en procesos industriales, por ejemplo, vale la pena. Por lo contrario, las etilenaminas cíclicas como AEPip son más bien de bajo interés como producto valioso. Sin embargo AEPip puede recircularse a la síntesis de aminonitrilo y después de la hidrogenación subsiguiente también resultar en un producto de valor el cual también se denomina "TETA industrial".

De manera ventajosa, EDDN y opcionalmente EDMN reacciona completamente o casi completamente. Esto es de importancia principalmente en procesos industriales ya que el material de partida no convertido por lo regular se recircula al circuito de producción o debe desecharse. Los procesos en los que no se convierten cantidades grandes de EDDN y/o EDMN son particularmente desventajosos debido a la alta inestabilidad de EDDN o EDMN. Por una parte, tanto EDDN como también EDMN tienden a descomponerse a temperaturas altas de tal modo que los productos de descomposición no pueden recircularse al ciclo respectivo, por otra parte esta descomposición también puede proceder con fuerza explosiva. Puesto que en el proceso de la invención los aminonitrilos pueden convertirse completamente no tienen que hacerse esfuerzos para recircularlos al ciclo de producción.

Otra ventaja del proceso de la invención es que en contraste con el proceso de EDC es posible prescindir del empleo de hidrocarburos clorados como material de partida. Además, no se genera ácido clorhídrico ni sus sales como un producto más de reacción. La eliminación de las sustancias previamente mencionadas es un problema (ambiental) principalmente en procesos industriales. Lo ventajoso en comparación con los procesos MEOA es que debido a los diferentes materiales de partida, la formación de AEEA y de otros compuestos con función hidroxilo no desempeña ningún papel. En tanto que en el proceso de la invención se hidrogena una mezcla de aminonitrilo, debe considerarse una ventaja que según los requerimientos del mercado puede producirse una fracción más alta o más baja de TETA o DETA. Esto se fundamenta en que la proporción entre los materiales de partida EDMN a EDDN se refleja en principio en la proporción entre DETA y TETA en el producto. De esta manera en el proceso de la invención pueden emplearse de manera dirigida composiciones especiales de mezcla de aminonitrilo con el fin de atender las proporciones de cantidades deseadas en el mercado. El proceso de la invención proporciona con una selectividad alta una mezcla de etilenamina que contiene al menos 30 % de TETA, además de al menos 5 % de DETA así como opcionalmente otras etilenaminas como, por ejemplo, derivados de piperazina como productos de valor.

En el proceso de la invención, en una modalidad, se usa EDDN como material de partida (principal). En esta modalidad, el contenido de otros aminonitrilos en la solución que se hidrogena está restringido preferentemente a \leq 10 % en peso, principalmente \leq 5 % en peso, respecto de EDDN. En otra modalidad de la presente invención, EDDN se presenta como componente de una mezcla de aminonitrilos. La mezcla de aminonitrilos contiene además de al menos 30 % en peso (porcentaje en peso) de EDDN, al menos 5 % en peso de etilendiaminomonooacetónitrilo (EDMN) así como opcionalmente otros aminonitrilos. EDDN está contenido normalmente en la mezcla de aminonitrilos en un 30 a 95 % en peso, preferible en un 50 a 95 % en peso, particularmente preferible en un 75 a 90 % en peso. La mezcla de aminonitrilos contiene EDMN normalmente en un 5 a 70 % en peso, preferible en un 5 a 50 % en peso. De manera particularmente preferida contiene EDMN en un 10 a 25 % en peso. Los datos de porcentaje en peso anteriores de EDDN y EDMN así como de los otros aminonitrilos se refieren a la cantidad total de los

aminonitrilos contenidos en la mezcla. El agua u otros disolventes presentes adicionalmente no han de tomarse en cuenta en estos datos de cantidades.

5 En términos general puede emplearse cada tipo/calidad de EDDN y opcionalmente de EDMN así como de otros aminonitrilos. Preferiblemente se emplean los correspondientes aminonitrilos en forma de su solución acuosa. Los métodos para preparar EDDN o EDMN son conocidos al experto en la materia. Véase para esto K. Masuzawa et al., Bull. Chem. Soc. Japan, volumen 41 (1968), páginas 702-707; H. Brown et al., Helvetica Chimica Acta, volumen 43 (1960), páginas 659-666 y H. Baganz et al., Chem. Ber., 90 (1957), páginas 2944-2949. Preferentemente se producen EDDN y/o EDMN mediante reacción de EDA y cianhidrina de formaldehído (FACH). Para el experto en la materia son conocidos procesos para la preparación de FACH.

10 Además, EDDN y/o EDMN pueden producirse mediante reacción de EDA con Formaldehído y ácido cianhídrico.

15 En principio EDDN puede purificarse antes de emplearse en el proceso de la invención según métodos conocidos por el experto en la materia. Opcionalmente, en el proceso de la invención también puede emplearse EDDN recién preparado. A continuación a la síntesis de EDDN también pueden realizarse pasos de purificación, también es concebible una remoción de agua del EDDN preparado. En tanto en el proceso de la invención EDDN se usa en una mezcla de aminonitrilos que contiene EDDN y EDMN, los componentes individuales de esta mezcla de aminonitrilos pueden sintetizarse por separado uno de otro y combinarse en las cantidades apropiadas para formar la mezcla de aminonitrilos antes de usarse en el proceso de la invención.

20 En una modalidad preferida de la presente invención EDDN y EDMN se sintetizan conjuntamente. En tal caso EDDN y EDMN se preparan preferentemente mediante reacción de EDA y FACH. La proporción de EDDN a EDMN en la mezcla de aminonitrilos puede ajustarse mediante la concentración de FACH. La proporción molar de EDA a FACH es preferentemente de 1 : 1,5 hasta 1 : 2 [mol/mol]. Cuanto más baja sea la fracción de FACH, tanto superior es la fracción de EDMN en la mezcla de aminonitrilos. En tal caso, preferentemente se prepara una mezcla de aminonitrilos según los datos de concentración anteriores de EDDN y EDMN. En la mezcla de aminonitrilos obtenida en este caso, la concentración de EDDN o de EDMN puede aumentarse o disminuirse mediante la adición correspondiente.

25 En una modalidad de la presente invención antes de la hidrogenación se separan los compuestos con punto de ebullición bajo del material de partida que también contiene opcionalmente EDMN. En el proceso de la invención se emplea preferentemente EDDN, que contiene opcionalmente EDMN, el cual en gran medida está libre de compuestos con bajo punto de ebullición. Si se usa FACH para la preparación de EDDN y opcionalmente de EDMN, la separación de compuestos con punto de ebullición bajo puede efectuarse incluso antes de la reacción de FACH con EDA. Como compuesto con bajo punto de ebullición se separa preferentemente ácido cianhídrico (HCN). HCN también puede generarse en tal caso como producto de descomposición de FACH. Además, en este punto puede separarse el amoniacó presente eventualmente. La separación se efectúa preferentemente mediante destilación, por ejemplo en forma de evaporación de capa delgada tal como, por ejemplo, en una destilación Sarnby ("Chemie Ingenieur Technik, Vol. 27, páginas 257-261). La mezcla de reacción también puede destilarse opcionalmente por arrastre con nitrógeno antes de la hidrogenación.

30 EDDN es un sólido a temperatura ambiente, al igual que EDMN. Por consiguiente, el proceso de la invención se realiza en presencia de un disolvente como un disolvente orgánico y/o agua. Preferentemente se usa agua como disolvente, opcionalmente también pueden usarse mezclas de agua y disolventes orgánicos tales como éteres, principalmente THF, o alcoholes, principalmente metanol. El uso adicional de un disolvente orgánico (compuesto orgánico inerte) además de agua se muestra, sin embargo, ventajoso porque de esta manera puede lograrse una estabilización de los componentes individuales de la mezcla de aminonitrilos acuosa, principalmente en presencia de las aminas resultantes. Además, usando disolventes orgánicos puede lograrse un efecto de lavado (reducción de los ciclos de lavado, disminución de la descarga de catalizador) en el catalizador empleado, por lo cual su vida operacional se incrementa o su consumo se disminuye (duración de la vida útil del catalizador más larga) así como puede mejorarse la velocidad espacial del catalizador. Usando disolventes adecuados puede reducirse además la formación de subproductos alquilados, tales como AEPip.

35 Un disolvente adecuado que puede comprender uno o varios componentes debería presentar preferiblemente las siguientes propiedades:

50 (a) el disolvente debería actuar de modo estabilizante principalmente en presencia de los productos, sobre EDDN u opcionalmente EDMN, impedir principalmente su descomposición a las temperaturas reinantes;

(b) el disolvente debería mostrar una buena solubilidad de hidrógeno;

(c) el disolvente debería ser inerte en las condiciones de reacción;

(d) la mezcla de reacción (EDDN, opcionalmente agua y disolvente) deberían estar en una fase en las condiciones de reacción;

5 (e) la selección de disolvente debe efectuarse considerando una separación, de la corriente del producto, preferiblemente por destilación del producto después de la hidrogenación. En cuyo caso debe evitarse una separación costosa en energía o en aparatos (por ejemplo mezclas de compuestos con puntos de ebullición cercanos o azeotropos difíciles de separar).

(f) el disolvente debe ser fácilmente separable de los productos; es decir, la temperatura de ebullición debe distinguirse suficientemente de la de los productos. En tal caso se prefiere una temperatura de ebullición más baja que la de los productos.

10 Los posibles disolventes (además de agua) son disolventes orgánicos, por ejemplo amidas, como N-metilpirrolidona (NMP) y dimetilformamida (DMF), hidrocarburos alifáticos y aromáticos, como benceno y xileno, alcoholes como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, butanol secundario y butanol terciario, aminas como EDA o etilamina, ésteres como acetato de metilo o acetato de etilo y éteres tales como éter diisopropílico, éter diisobutílico, éter glicoldimetílico, éter diglicoldimetílico, dioxano y tetrahidrofurano (THF). En el proceso de la
15 invención se prefiere usar éteres, más preferiblemente éteres cíclicos y particularmente preferible tetrahidrofurano. En otra modalidad preferida como disolvente orgánico se usan alcoholes, principalmente metanol.

El disolvente se emplea en una proporción de peso al aminonitrilo empleado (EDDN y opcionalmente EDMN) de 0,1 : 1 a 15 : 1. La concentración de la mezcla de aminonitrilos en la solución en la que se realiza la hidrogenación debe seleccionarse tal modo que puede establecerse una velocidad de alimentación o un tiempo de residencia
20 adecuados. Se prefiere mezclar el aminonitrilo en un 10 a 50 % en peso con el disolvente. Respecto de los disolventes particularmente preferidos, metanol o tetrahidrofurano, es ventajoso, por ejemplo, emplear el aminonitrilo en un 20 a un 40 % en peso respecto del disolvente.

Si está presente agua, la fracción de agua en la solución se encuentra en un rango de 0 a 70 % en peso, preferentemente de 10 hasta 50 % en peso. Los datos de cantidad del agua se refieren aquí a la mezcla de
25 aminonitrilo-agua.

Opcionalmente pueden estar presentes aditivos adicionales en la solución en la cual se realiza la hidrogenación. Como aditivos se consideran en principio hidróxidos como hidróxidos de metal alcalino, alcóxidos, amidas, aminas. Preferentemente son adecuados como aditivos las aminas, preferiblemente EDA y amoniaco, principalmente EDA.
30 Además, en la solución también pueden estar contenidos adicionalmente aditivos ácidos tales como, por ejemplo, silicatos. Estas sustancias pueden adicionarse como materiales puros o disueltos en un disolvente. El proceso de la invención se realiza preferentemente adicionando aditivos.

Como catalizadores para la hidrogenación de la función nitrilo en amina pueden emplearse catalizadores que contienen como especies activas uno o varios elementos del subgrupo 8 del sistema periódico (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), preferible Fe, Co, Ni, Ru o Rh, particularmente preferible Co o Ni. Allí se incluyen los llamados
35 catalizadores de esqueleto (también denominados como del tipo Raney®; también: catalizador Raney), los cuales se obtienen lixiviando (activación) una aleación a partir de un metal activo para hidrogenación y otro componente (preferible Al). Los catalizadores pueden contener adicionalmente uno o varios promotores. En una forma de realización preferida en el proceso de la invención se emplean catalizadores Raney, preferible catalizadores de cobalto Raney, catalizadores de níquel Raney y particularmente preferible cobalto Raney fortificado con al menos uno de los elementos Cr, Ni o Fe o catalizadores níquel Raney fortificados con uno de los elementos Mo, Cr o Fe.

Los catalizadores pueden emplearse como catalizadores completos o soportados. Como soportes pueden emplearse preferiblemente óxidos de metales tales como Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, TiO₂, mezclas de óxidos de metal o carbono (carbón activado, negros de humo, grafito).

45 Los catalizadores de óxido se activan antes del empleo por fuera del reactor o en el reactor mediante reducción de los óxidos de metales en una corriente de gas que contiene hidrógeno a temperatura elevada. Si los catalizadores se reducen por fuera del reactor, puede efectuarse después una pasivación mediante una corriente de gas que contiene oxígeno o una incrustación en un material inerte con el fin de evitar una oxidación incontrolada al aire y hacer posible un manejo seguro. Como material inerte pueden usarse disolventes orgánicos como alcoholes, pero también agua o una amina, preferible el producto de reacción. Una excepción en la activación representan los
50 catalizadores de esqueleto que pueden activarse lixiviando con base acuosa como se describe, por ejemplo, en la EP-A 1 209 146.

Dependiendo del proceso realizado (hidrogenación de suspensión, proceso de lecho fluidizado, hidrogenación en lecho fijado) los catalizadores se emplean como polvo, material partido o cuerpos moldeados (preferible material extrudido o tabletas).

5 Catalizadores de lecho fijado particularmente preferidos son los catalizadores de cobalto ce contacto pleno revelados en la EP-A1 742 045, fortificados con Mn, P, y metal alcalino (Li, Na, K, Rb, Cs). La masa catalíticamente activa de estos catalizadores se compone antes de la reducción con hidrógeno de 55 a 98 % en peso, principalmente 75 a 95 % en peso, de cobalto, 0,2 a 15 % en peso de fósforo, 0,2 a 15 % en peso de manganeso y 0,05 a 5 % en peso de metal alcalino, principalmente sodio, respectivamente calculado como óxido.

10 Otros catalizadores adecuados son los catalizadores divulgados en la EP-A 963 975 cuya masa catalíticamente activa antes del tratamiento con hidrógeno contiene 22 a 40 % en peso de ZrO_2 , 1 a 30 % en peso de compuestos oxigenados de cobre, calculados como CuO , 15 a 50 % en peso de compuestos oxigenados de níquel, calculados como NiO , en cuyo caso la proporción molar Ni : Cu es mayor a 1, 15 a 50 % en peso de compuestos oxigenados del cobalto calculados como CoO , 0 a 10 % en peso de compuestos oxigenados de aluminio y/o manganeso, calculados como Al_2O_3 o MnO_2 , y no contiene compuestos oxigenados del molibdeno, por ejemplo el catalizador A divulgado en este documento con la composición 33 % en peso de Zr, calculado como ZrO_2 , 28 % en peso de Ni, calculado como NiO , 11 % en peso de Cu, calculado como CuO y 28 % en peso de Co, calculado como CoO .

15 Además son adecuados los catalizadores divulgados en la EP-A 696 572, cuya masa catalíticamente activa antes de la reducción con hidrógeno contiene 20 a 85 % en peso de ZrO_2 , 1 a 30 % en peso de compuestos oxigenados de cobre, calculados como CuO , 30 a 70 % en peso de compuestos oxigenados de níquel, calculados como NiO , 0,1 a 5 % en peso de compuestos oxigenados del molibdeno, calculados como MoO_3 , y 0 a 10 % en peso de compuestos oxigenados del aluminio y/o manganeso, calculados como Al_2O_3 y MnO_2 . Por ejemplo, el catalizador divulgado en concreto en este documento, con la composición 31,5 % en peso de ZrO_2 , 50 % en peso de NiO , 17 % en peso de CuO y 1,5 % en peso de MoO_3 . Asimismo son adecuados los catalizadores descritos en WO-A-99/44984 que contienen (a) hierro o un compuesto a base de hierro o sus mezclas, (b) de 0,001 a 0,3 % en peso respecto de (a) de un promotor a base de 2, 3, 4 o 5 elementos seleccionados del grupo de Al, Si, Zr, Ti, V, (c) de 0 a 0,3 % en peso respecto de (a) de un compuesto a base de un metal alcalino y/o alcalino térreo, así como (d) de 0,001 a 1 % en peso respecto de (a) de manganeso.

25 Para el proceso de suspensión se emplean preferiblemente catalizadores Raney. En el caso de los catalizadores Raney, el catalizador activo se produce como 'esponja de metal' a partir de una aleación binaria (níquel, hierro, cobalto, con aluminio o dilicio) mediante lixiviación de un componente con ácido o álcali. Muchas veces los residuos del componente de aleación original actúan de manera sinérgica.

30 Los catalizadores Raney empleados en el proceso de la invención se producen preferiblemente a partir de una aleación de cobalto o níquel, particularmente preferible cobalto, y de otro componente de aleación que es soluble en álcali. En el caso de este componente de aleación soluble se usa preferiblemente aluminio, pero también pueden usarse otros componentes como cinc y silicio o mezclas de estos componentes.

35 Para activar el catalizador Raney, el componente de aleación soluble se extrae total o parcialmente con álcali, para lo cual puede usarse, por ejemplo, hidróxido de sodio. El catalizador puede lavarse, por ejemplo, con agua o disolvente orgánico.

En el catalizador pueden estar presentes elementos individuales u otros varios elementos como promotores. Ejemplos de promotores son metales de los subgrupos IB, VIB y/o VIII del sistema periódica, como cromo, hierro, molibdeno, níquel, cobre, etc.

40 La activación de los catalizadores mediante lixiviación de los componentes solubles (normalmente aluminio) puede efectuarse o bien en el reactor mismo o antes de cargar al reactor. Los catalizadores previamente activados son sensibles al aire y pirofóricos y por esto, por lo regular, se conservan y se manejan en un medio como, por ejemplo, agua, un disolvente orgánico o una sustancia que está presente en la reacción de la invención (solvente, material de partida, producto) o se alojan en un compuesto orgánico que es sólido a temperatura ambiente.

45 En una modalidad preferida, según la invención se emplea un catalizador de esqueleto de cobalto Raney, el cual se había obtenido a partir de una aleación de Co/Al mediante lixiviación con solución acuosa de hidróxido de metal alcalino, por ejemplo hidróxido de sodio, y lavando a continuación con agua, y contiene como promotores preferiblemente al menos uno de los elementos Fe, Ni o Cr.

50 Tales catalizadores contienen de manera típica además de cobalto también 1-30 % en peso de Al, particularmente 2-12 % en peso de Al, muy particularmente 3 - 6 % en peso de Al, 0 - 10 % en peso de Cr, particularmente 0,1 - 7 % en peso de Cr, muy particularmente 0,5 - 5 % en peso de Cr, principalmente 1,5 - 3,5 % en peso de Cr, 0 - 10 % en peso de Fe, particularmente 0,1 - 3 % en peso de Fe, muy particularmente 0,2 - 1 % en peso de Fe, y/o 0 - 10 % en peso de Ni, particularmente 0,1 - 7 % en peso de Ni, muy particularmente 0,5 - 5 % en peso de Ni, principalmente 1 - 4 % en peso de Ni, en cuyo caso los datos de peso se refieren respectivamente al peso total del catalizador.

ES 2 390 626 T3

Como catalizador en el proceso de la invención puede emplearse ventajosamente, por ejemplo, un catalizador de esqueleto de cobalto "Raney 2724" de la empresa W. R. Grace & Co. Este catalizador tiene la siguiente composición:

Al: 2-6 % en peso, Co: \geq 86 % en peso, Fe: 0-1 % en peso, Ni: 1-4 % en peso, Cr: 1,5 - 3,5 % en peso.

- 5 Asimismo, según la invención puede emplearse un catalizador de esqueleto de níquel que se ha obtenido de una aleación de Ni/Al mediante lixiviación con solución acuosa de hidróxido de metal alcalino, por ejemplo hidróxido de sodio, y lavando a continuación con agua y contiene como promotor preferiblemente al menos uno de los elementos Fe, Cr.

- 10 Tales catalizadores contienen de manera típica además de níquel también 1 - 30 % en peso de Al, particularmente 2 - 20 % en peso de Al, muy particularmente 5 - 14 % en peso de Al, 0 - 10 % en peso de Cr, particularmente 0,1 - 7 % en peso de Cr, muy particularmente 1 - 4 % en peso de Cr, y/o 0 - 10 % en peso de Fe, particularmente 0,1 - 7 % en peso de Fe, muy particularmente 1 - 4 % en peso de Fe, en cuyo caso los datos de peso se refieren respectivamente al peso total del catalizador.

- 15 Como catalizador en el proceso de la invención puede emplearse ventajosamente, por ejemplo, un catalizador de esqueleto de níquel A 4000 de la empresa Johnson Matthey. Este catalizador tiene la siguiente composición

Al: \leq 14 % en peso, Ni: \geq 80 % en peso, Fe: 1-4 % en peso, Cr: 1-4 % en peso.

En caso de actividad y/o selectividad decrecientes, los catalizadores pueden regenerarse opcionalmente con los métodos conocidos por el experto en la materia como los publicados, por ejemplo, en WO 99/33561 y los documentos allí citados.

- 20 La regeneración del catalizador puede realizarse en el propio reactor (in situ) o en el catalizador desmontado (ex situ). En el caso de proceso de lecho fijo, la regeneración se realiza preferiblemente in situ; en el caso de proceso de suspensión, se toma continua o discontinuamente una parte del catalizador, se regenera ex situ y se re-introduce.

Las temperaturas en las que se realiza el proceso de la invención se encuentran en un rango de 40 a 150°C, preferible de 70 a 140°C, principalmente a 80 a 130°C.

- 25 La presión que rige durante la hidrogenación se encuentra de 30 a 250 bar, particularmente preferible de 40 a 160 bar.

En una modalidad preferida, EDDN o la mezcla de aminonitrilos que contiene EDDN se introduce a la hidrogenación con una velocidad que no es mayor a la velocidad con la que EDDN y opcionalmente los demás componentes de mezcla de aminonitrilos reaccionan con hidrógeno durante la hidrogenación.

- 30 La velocidad de introducción se ajusta preferiblemente de tal manera que se logra una conversión casi total. Esta es influenciada por la temperatura, la presión, el tipo de mezcla, la cantidad y el tipo de catalizador, el medio de reacción, la calidad de mezclado de los contenidos del reactor, el tiempo de residencia, etc.

- 35 En el proceso de la invención se usa uno (o varios) disolventes, en cuyo caso el disolvente se mezcla totalmente primero con EDDN o con la mezcla de aminonitrilos. La solución obtenida que también puede contener opcionalmente aditivos, se introduce a continuación al reactor que contiene el catalizador. Como alternativa, una cantidad parcial del disolvente también puede adicionarse al reactor por separado de la solución que contiene EDDN, el disolvente y opcionalmente el aditivo. Opcionalmente se dosifica por separado el aditivo o se disuelve en la cantidad parcial del disolvente.

- 40 Opcionalmente se alimenta EDDN como solución acuosa y un disolvente orgánico se alimenta por separado con o sin aditivo.

En el proceso semicontinuo, por ejemplo, opcionalmente puede estar presente una parte del disolvente junto con el catalizador en el reactor al cual se dosifica la solución. La introducción del EDDN contenido en la solución, así como el otro aminonitrilo, como EDMN, contenido opcionalmente, se efectúa normalmente con una velocidad que no es mayor a la velocidad con la que EDDN reacciona con hidrógeno durante la hidrogenación.

- 45 El proceso de la invención para preparar TETA mediante hidrogenación de EDDN puede realizarse continua, semicontinua o discontinuamente en reactores adecuados usuales para la catálisis, en un modo de lecho fijo, modo de lecho fluidizado o modo de suspensión. Para realizar la hidrogenación son adecuados reactores en los que es posible poner en contacto el aminonitrilo y el catalizador con el hidrógeno gaseoso bajo presión.

La hidrogenación en modo de suspensión puede realizarse en un reactor con dispositivo para revolver, un reactor de bucle de chorro, reactor de boquilla de chorro, reactor de columna de burbuja, o en una cascada de reactores iguales o diferentes. Para la hidrogenación en un catalizador de lecho fijo son concebibles reactores de tubo pero también reactores de haces de tubos.

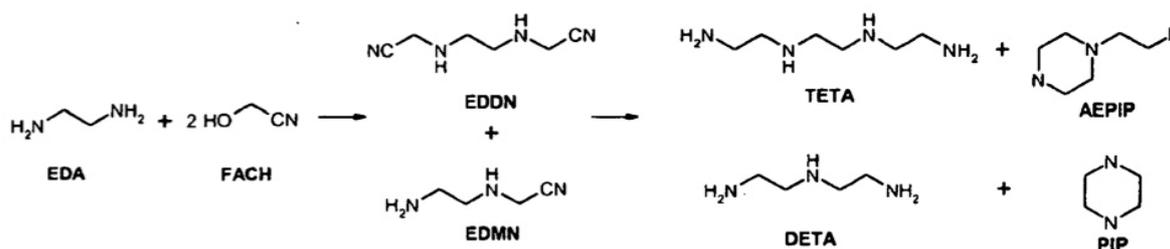
- 5 En el caso de un catalizador de lecho fijo se pone en contacto con el aminonitrilo en procedimiento de flujo hacia arriba o de flujo hacia abajo. Sin embargo se prefiere usar el modo de suspensión en una operación semicontinua y preferiblemente continua.

10 La hidrogenación de los grupos nitrilo tiene lugar con liberación de calor el cual debe ser disipado. La disipación de calor puede efectuarse mediante superficies que transfieren calor y que están incorporadas a la estructura, camisas de enfriamiento o intercambiadores de calor externos en un circuito alrededor del reactor. El reactor de hidrogenación o una cascada de reactores de hidrogenación pueden operarse en un pasaje recto. Como alternativa también es posible una operación en circuito en la que una parte de la descarga del reactor se reintroduce a la entrada del reactor, preferible sin procesar previamente la corriente del circuito. De esta manera, puede lograrse una dilución óptima de la solución de reacción. La corriente de circuito puede enfriarse principalmente por medio de un intercambiador de calor externo de una manera sencilla y económica, y de esta manera se disipa el calor de reacción. El reactor puede operarse de esta manera en modo adiabático, en cuyo caso el incremento de temperatura de la solución de reacción puede limitarse por la corriente de circuito enfriada. Puesto que el reactor mismo no debe enfriarse después, es posible una estructura sencilla y económica. Una alternativa representa un reactor de haz de tubos enfriado (solo en caso del lecho fijo). También es concebible una combinación de ambos modos de operar. Aquí se prefiere conectar un reactor de lecho fijo después de un reactor de suspensión.

25 El proceso de la invención proporciona como producto principal la etilenamina lineal (producto de C₆) TETA (caso 1) así como otras etilenaminas como componentes secundarios. Si en el proceso de la invención se emplea una mezcla de aminonitrilos que contiene EDDN y EDMN, se obtiene una mezcla de etilenamina que contiene como componente principal ambas etilenaminas lineales (producto de C₆ y producto de C₄) TETA y DETA (caso 2) y otras etilenaminas como componentes secundarios.

30 Los componentes secundarios pueden ser en ambos casos etilenaminas tanto lineales como también cíclicas u otros subproductos. Como subproducto cíclico importante se forma en el caso 1 AEPip ((sub)producto de C₆). La proporción TETA a AEPip en el producto se encuentra normalmente entre 3:1 hasta 20:1. Esta proporción puede controlarse, por ejemplo, seleccionando el disolvente, el catalizador, la cantidad de agua y/o la adición de un aditivo. En el caso 1, DETA también es un subproducto (lineal). Como otras reacciones secundarias existen reacciones de descomposición que pueden controlarse y minimizarse seleccionando el disolvente, la velocidad de dosificación, la pureza de material de partida y/o el catalizador. En el caso 2 se genera Pip como otro subproducto cíclico importante ((sub)producto de C₄), el cual se forma principalmente de EDMN. Respecto de la formación y control de la proporción de DETA a Pip son válidas las mismas declaraciones que en el caso de TETA a AEPip. El proceso de la invención se ilustra en el siguiente esquema 1 para el caso 2 en el que EDDN y EDMN se preparan conjuntamente, por ejemplo, a partir de FACH.

Esquema 1



40 En el segundo caso el término "mezcla de etilenamina" se usa porque el producto de reacción contiene dos etilenaminas lineales como componentes principales (TETA y DETA), mientras que en el primer caso solo está presente una etilenamina lineal como producto principal (TETA). Por consiguiente, los subproductos mencionados previa y posteriormente no se toman en cuenta para la definición del término en estos ambos casos.

45 En el primer caso se obtiene TETA con una selectividad preferentemente $\geq 70\%$ en peso, principalmente $\geq 85\%$ en peso, particularmente preferible $> 90\%$ respecto de la cantidad empleada de EDDN. En el segundo caso la proporción de los materiales de partida EDDN y EDMN se refleja en principio en los productos correspondientes TETA y DETA después de la hidrogenación.

Por el término "otra etilenamina" en el marco de la presente invención debe entenderse cada compuesto que contiene hidrocarburo diferente de TETA (caso 1) y de TETA y DETA (caso 2), que contiene al menos dos unidades de etileno y al menos dos grupos funcionales, en cuyo caso los grupos funcionales se seleccionan de un grupo amino primario, uno secundario o uno terciario. Como otra etilenamina en el marco de la presente invención también deben entenderse compuestos cíclicos como, por ejemplo, piperazina (Pip) y sus derivados. Asimismo etilendiamina (EDA) debe considerarse como otra etilenamina. Otras etilenaminas son principalmente dietilentriamina (DETA; solo caso 1), piperazina (Pip), aminoetilpiperazina (AEPip) o tetraetilpentamina (TEPA).

A continuación de la hidrogenación, el producto obtenido (TETA o mezcla de etilenamina) puede opcionalmente seguir purificándose, por ejemplo separando el disolvente y/o el catalizador según métodos conocidos por el experto en la materia. Los productos principales (TETA y opcionalmente DETA) principalmente pueden aislarse conjuntamente del producto de reacción según métodos conocidos por el experto en la materia. Si ambos productos principales se aíslan conjuntamente, por ejemplo mediante una destilación, a continuación pueden aislarse ambos compuestos individuales. En últimas se obtiene de esta manera TETA pura y DETA pura. Otras impurezas, subproductos u otras etilenaminas como TEPA o Pip también pueden separarse del producto respectivo según métodos conocidos por el experto en la materia. TETA también puede aislarse opcionalmente conjuntamente con diaminoetilpiperazina o piperazinil-etiletilendiamina formadas en bajas cantidades.

En una modalidad preferida, el proceso de la invención se realiza usando tetrahidrofurano o metanol como disolvente. La temperatura durante la hidrogenación es preferentemente de 80 a 140°C, la presión es preferentemente de 40 a 120 bar. La hidrogenación se realiza preferentemente en presencia de EDA y/u opcionalmente de amoniaco.

Los siguientes ejemplos ilustran el proceso de la invención. Las fracciones se indican en % en peso, en tanto no se especifique algo diferente. Un estándar interno introducido conjuntamente, éter dietilenglicoldimetílico (DEGDME), permite una cuantificación del producto determinando los compuestos de descomposición volátiles que se forman eventualmente. La cuantificación se efectúa por medio de cromatografía de gas (GC), en cuyo caso a las muestras respectivamente retiradas se adiciona metanol para la homogeneización.

Ejemplos:

Instrucción general para la síntesis de Formaldehído cianhidrina (FACH)

Variante a)

En un reactor de 6 l con agitador de hélice se cargan 6000 g (60 mol) de formaldehído (30 %) y co hidróxido de sodio (1 mol/l) se ajusta a un pH de 5.5. En el transcurso de 2.5 horas por debajo del agitador se dosifican en forma gaseosa 1661 g (61.2 mol) de ácido cianhídrico a través de un tubo en forma de U calentado, en cuyo caso la temperatura de reacción se mantiene en 30°C y el valor de pH en 5.5. Después de 30 minutos de tiempo de agitación el valor de pH se ajusta a 2.5 con ácido sulfúrico (al 50%). Se determina el contenido correspondiente mediante titulación de Liebig.

Variante b)

En un reactor de 6 l con agitador de hélice se cargan 7000 g (70 mol) de formaldehído (30 %) y con hidróxido de sodio (1 mol/l) se ajusta un valor de pH de 5.5. En el transcurso de 3 horas por debajo del agitador se dosifican en forma gaseosa 1938 g (71,4 mol) de ácido cianhídrico a través de un tubo en forma de U calentado a 50 °C, en cuyo caso la temperatura de reacción se mantiene en 30 °C y el valor de pH a 5.5. Después de 10 minutos de tiempo de agitación el pH se ajusta a 2.5 con ácido sulfúrico (al 50%). Con el fin de separar los compuestos con punto de ebullición bajo, principalmente ácido cianhídrico, la descarga de reacción se somete a una destilación Sarnby (tal como se describe en "Chemie Ingenieur Technik", vol. 27, páginas 257-261) (1 mbar, 30 °C). Mediante titulación de Liebig se determina el contenido correspondiente y adicionando agua opcionalmente se ajusta un contenido de 43-44 % o 67 % de FACH.

Ejemplo 1:

Formaldehído cianhidrina

FACH se prepara según la instrucción general según la variante a).

Etilendiamindiacetonitrilo

En un reactor de 2 l se cargan 536.5 g (4 mol) de FACH (42.5 %) y enfriando con hielo a una temperatura de máximo 35 °C en el transcurso de 2 horas se adicionaron a gotas 132 g (2.2 mol) de etilendiamina. La mezcla de

reacción cambia de color de ligeramente amarillo a marrón pasando por naranja. Después de un corto tiempo de agitación se retira el ácido cianhídrico libre mediante arrastre con nitrógeno (titulación de Volhard). Según la titulación de Liebig se obtiene una conversión de FACH de 97.2 %.

Trietilentetramina

5 a) El material obtenido se hidrogena en un proceso semicontinuo. En una autoclave de 270 mL se cargan aquí 3,25g de un catalizador de cobalto Raney fortificado con Cr así como 15ml de THF. La autoclave se calienta a 120 °C y el hidrógeno se comprime a una presión total de 100 bar. En el transcurso de 120 minutos se dosifica una mezcla de 13,8 g de la solución cruda de EDDN, 13,8 g de un estándar interno así como 4,2g de agua en 106 g de THF. La mezcla de reacción se revuelve por otros 60 minutos en condiciones de reacción. La descarga se homogeneiza por medio de metanol. La selectividad se encuentra en 28% de AEPip así como 30% de TETA. Además, se encuentran 4 % en peso de productos de C₄ (Pip + DETA).

15 b) El mismo material se hidrogena en un proceso semicontinuo. En una autoclave de 270 mL se cargan aquí 3,25 g de un catalizador de cobalto Raney fortificado con Cr así como 15 ml de THF y 5,4 g de EDA. La autoclave se calienta y el hidrógeno se comprime hasta una presión total de 100 bar. En el transcurso de 120 minutos se dosifica una mezcla de 13,8 g de la solución cruda de EDDN, 13,8 g de un estándar interno así como 4,2 g de agua en 106 g de THF. La mezcla de reacción se revuelve por otros 60 minutos en condiciones de reacción. La descarga se homogeneiza por medio de metanol. La selectividad se encuentra en 12% de AEPip así como 43% de TETA. Además se encuentran 4 % en peso de productos de C₄ (Pip + DETA). En comparación con el ejemplo 1a se muestra una influencia positiva de EDA en la formación de TETA.

20 Ejemplo 2:

Formaldehído cianhidrina

FACH se prepara según la instrucción general de acuerdo con la variante b).

Etilendiamindiacetonitrilo

25 En un reactor de 2 l se cargan 132 g (2.2 mol) de EDA y enfriando con hielo a una temperatura de máximo 30 °C en el transcurso de 2 horas se adicionaron a gotas 511.2 g (4 mol) de FACH (44.6 %). Después de 4.5 horas de revolver, se transvasó la solución ligeramente amarilla. La conversión de FACH según la titulación de Liebig es de 99.2 %. La mezcla de reacción contiene 0.11 % de ácido cianhídrico libre (determinado mediante titulación de Volhard). Mediante titulación se obtiene un rendimiento de EDDN de 91,7 % respecto de FACH empleada. EDMN no puede determinarse mediante titulación. Suponiendo que EDMN se forma a partir de la etilendiamina convertida que no reacciona para formar EDDN, el rendimiento total de aminonitrilo es de 95,7 % y de esta manera el rendimiento de EDMN es de 4 %.

Trietilentetramina

35 a) el material obtenido se hidrogena en un proceso semicontinuo. En una autoclave de 270 mL se cargan aquí 3,25 g de un catalizador de cobalto Raney fortificado con Cr así como 15 ml de THF. La autoclave se calienta a 120 °C y el hidrógeno se comprime hasta una presión total de 100 bar. En el transcurso de 120 minutos se dosifica una mezcla de 13,8 g de la solución cruda de EDDN, 13,8 g de un estándar interno así como 4,2 g de agua en 106 g de THF. La mezcla de reacción se revuelve por otros 60 minutos en condiciones de reacción. La descarga se homogeneiza por medio de metanol. La selectividad se encuentra en 27% de AEPip así como 47% de TETA. Además se detectan 8 % en peso de productos de C₄. Se muestra que separando los compuestos con punto de ebullición bajo después de la síntesis de FACH puede alcanzarse un rendimiento ostensiblemente mejor de etilenaminas. Mediante el exceso de EDA en la síntesis de EDDN se forma EDMN, que se hidrogena hasta productos de C₄ DETA y Pip.

45 b) El mismo material también se hidrogena en proceso semicontinuo. En una autoclave de 270 mL se cargan aquí 3,25 g de un catalizador de cobalto Raney fortificado con Cr así como 15 ml THF y 13,5 g de EDA. La autoclave se calienta a 120 °C y el hidrógeno se comprime hasta una presión total de 100 bar. En el transcurso de 120 minutos se dosifica una mezcla de 13,8 g de la solución cruda de EDDN, 13,8 g de un estándar interno así como 4,2 g de agua en 106 g de THF. La mezcla de reacción se revuelve por otros 60 minutos en condiciones de reacción. La descarga se homogeneiza mediante metanol. La selectividad se encuentra en 8 % de AEPip así como 82% de TETA. Además se detectan 16 % en peso de productos de C₄. Adicionando EDA en la variante 2 b) se forma más TETA lineal. 50 Asimismo se muestra un incremento de productos de C₄, el cual se basa en la condensación de EDA. En la indicación de % en peso de los productos de C₄ debe tomarse en cuenta el aumento de peso por condensación de EDA.

Ejemplo 3:

Formaldehído cianhidrina

FACH se prepara de acuerdo con la instrucción general según la variante b).

Etilendiamindiacetonitrilo

5 En un reactor de 2 l se cargan 132 g (2.2 mol) de EDA y enfriando con hielo una temperatura de máximo 30 °C en el transcurso de aproximadamente 2 horas se adicionan a gotas 340,8 g (4 mol) de FACH (67 %). Después de 3 horas de revolver se transvasa la solución amarilla. La conversión de FACH según la titulación de Liebig es de 99.5 %. La mezcla de reacción contiene 0.08 % de ácido cianhídrico libre (determinado por titulación de Volhard). Mediante titulación se obtiene un rendimiento de EDDN de 82,9 % respecto de la FACH empleada. EDMN no puede determinarse mediante titulación. Suponiendo que se forma EDMN a partir de etilendiamina convertida que no reacciona para formar EDDN, el rendimiento total de aminonitrilo es de 90,5 % y de esta manera resulta un rendimiento de EDMN de 8 %.

Trietilentetramina

15 a) El material obtenido se hidrogena en un proceso semicontinuo. En una autoclave de 270 mL se cargan 3,25 g de un catalizador de cobalto Raney fortificado con Cr así como 15 ml de THF. La autoclave se calienta a 120 °C y el hidrógeno se comprime hasta una presión total de 100 bar. En el transcurso de 120 minutos se dosifica una mezcla de 13,8 g de la solución cruda de EDDN, 13,8 g de un estándar interno así como 10 g de agua en 106 g de THF. La mezcla de reacción se revuelve por otros 60 minutos en condiciones de reacción. La descarga se homogeneiza por medio de metanol. La selectividad se encuentra en 10% de AEPip así como 69% de TETA. Adicionalmente se obtienen 13% de productos de C₄ (Pip y DETA). Para comparabilidad se adiciona más agua frente al ejemplo 2a. Mediante el exceso de EDA en la síntesis de EDDN se forma EDMN, que se hidrogena para formar los productos de C₄ DETA y Pip.

25 b) El material obtenido se hidrogena en un proceso semicontinuo. En una autoclave de 270 mL se cargan 3,25 g de un catalizador de cobalto Raney fortificado con Cr, 15ml de THF y 13,5 g de EDA. La autoclave se calienta a 120 °C y el hidrógeno se comprime hasta una presión total de 100 bar. En el transcurso de 120 min se dosifica una mezcla de 13,8 g de la solución cruda de EDDN, 13,8 g de un estándar interno así como 10 g de agua en 106 g de THF. La mezcla de reacción se revuelve por otros 60 minutos en condiciones de reacción. La descarga se homogeneiza mediante metanol. La selectividad se encuentra en 5% de AEPip así como 76% de TETA. Además se obtienen 16% de productos de C₄. Adicionando EDA se forma más TETA lineal. Asimismo se muestra un incremento de productos de C₄, que se fundamenta en condensación de EDA.

35 c) El material obtenido se hidrogena en un proceso semicontinuo. En una autoclave de 270 mL se cargan 3,25 g de un catalizador de cobalto Raney fortificado con Cr así como 15 ml de THF. La autoclave se calienta a 120 °C y el hidrógeno se comprime hasta una presión total de 100 bar. En el transcurso de 120 minutos se dosifica una mezcla de 13,8 g de la solución cruda de EDDN, 13,8 g de un estándar interno en 106 g de THF. La mezcla de reacción se revuelve por otros 60 minutos en condiciones de reacción. La descarga se homogeneiza por medio de metanol. La selectividad se encuentra en 9% de AEPip así como 76% de TETA. Adicionalmente se obtuvieron 12% de productos de C₄ (Pip y DETA). En comparación con el ejemplo 3a se prescinde de agregar adicionalmente agua, lo cual tiene un efecto positivo en TETA.

Ejemplo 4:

40 Formaldehído cianhidrina

FACH se preparar de acuerdo con la instrucción general según la variante b).

Etilendiamindiacetonitrilo

45 En un reactor de 2 l se cargan 132 g (2.2 mol) de EDA y enfriando con hielo a una temperatura de máximo 50 °C en el transcurso de 35 minutos se adicionaron a gotas 340,8 g (4 mol) de FACH (67 %). Después de 1 hora se transvasó la solución casi transparente. La conversión FACH según la titulación de Liebig es de 99.2 %. La mezcla de reacción contiene 0.07 % de ácido cianhídrico libre (determinado mediante titulación de Volhard). Mediante titulación se obtiene un rendimiento de EDDN de 87,7 % respecto de FACH empleada. EDMN no puede determinarse por titulación. Suponiendo que se forma EDMN a partir de etilendiamina convertido que no reacciona para formar EDDN, resulta un rendimiento total de aminonitrilo de 93 % y de esta manera un rendimiento de EDMN de 5 %.

Trietilentetramina

- 5 a) El material obtenido se hidrogena en un proceso semicontinuo. En una autoclave de 270 mL se cargan 3,25 g de un catalizador de cobalto Raney fortificado con Cr, así como 15 ml de THF. La autoclave se calienta a 120 °C y el hidrógeno se comprime hasta una presión total de 100 bar. En el transcurso de 120 minutos se dosifica una mezcla a partir de 13,8 g de la solución cruda de EDDN, 13,8 g de un estándar interno en 106 g de THF. La mezcla de reacción se revuelve por otros 60 minutos en condiciones de reacción. La descarga se homogeneiza por medio de metanol. La selectividad se encuentra en 10% de AEPip así como 76% de TETA. Adicionalmente se obtienen 11% de productos de C₄ (Pip y DETA). El ensayo 4a confirma los resultados de 3c. Aquí también el rendimiento de productos de C₄ (DETA y Pip) se encuentra en cerca de 11% por un exceso de EDA en la síntesis de EDDN.
- 10 b) El material obtenido se hidrogena en un proceso semicontinuo. En una autoclave de 270 mL se cargan 3,25 g de un catalizador de cobalto Raney fortificado con Cr, 15ml de THF y 13,5 g de EDA. La autoclave se calienta a 120 °C y el hidrógeno se comprime hasta una presión total de 100 bar. En el transcurso de 120 min se dosifica una mezcla de 13,8 g de la solución cruda de EDDN, 13,8 g de un estándar interno en 106 g de THF. La mezcla de reacción se revuelve por otros 60 minutos en condiciones de reacción. La descarga se homogeneiza por medio de metanol. La selectividad se encuentra en 4% de AEPip así como 80% de TETA. Además se obtienen 15% de productos de C₄. En el ejemplo 4b se confirma que mediante la hidrogenación en presencia de EDA y una cantidad de agua baja, puede suprimirse ostensiblemente la formación de AEPip. Es usual el contenido de 15 % en peso de productos de C₄, en el caso del exceso de EDA existente en la síntesis de EDDN así como EDA en la hidrogenación.

Ejemplo 5:

20 Formaldehído cianhidrina

FACH se obtiene según la instrucción general de acuerdo con la variante b).

Etilendiamindiacetonitrilo

- 25 En un reactor de 2 l se cargan 180 g (3 mol) de EDA y enfriando con hielo a una temperatura de máximo 50 °C en el transcurso de aproximadamente 1 hora se adicionan a gotas 511.2 g (6 mol) de FACH (67 %). Después de 1,5 horas de revolver se transvasa la solución amarilla algo. La conversión de FACH según la titulación de Liebig es de 99.2 %. La mezcla de reacción contiene 0.02 % de ácido cianhídrico libre (determinado mediante Titulación de Volhard). Mediante titulación se obtiene un rendimiento de EDDN de 92,6 % respecto de FACH empleado. EDMN no puede determinarse mediante titulación. Suponiendo que se forma EDMN a partir de etilendiamina convertida que no reacciona para formar EDDN, como rendimiento total de aminonitrilo resulta 94,5 % y de esta manera un rendimiento de EDMN de 2 %.

Trietilentetramina

- 35 a) El material obtenido se hidrogena en un proceso semicontinuo. En una autoclave de 270 mL se cargan 3,25 g de un catalizador de cobalto Raney fortificado con Cr así como 15 ml de THF. La autoclave se calienta a 120 °C y el hidrógeno se comprime hasta una presión total de 100 bar. En el transcurso de 120 minutos se dosifica una mezcla de 13,8 g de la solución cruda de EDDN, 13,8 g de un estándar interno en 106 g de THF. La mezcla de reacción se revuelve por otros 60 minutos en condiciones de reacción. La descarga se homogeneiza por medio de metanol. La selectividad se encuentra en 10% de AEPip así como 77% de TETA. Adicionalmente se obtienen 3% de productos de C₄ (Pip y DETA). Se muestra que mediante el empleo de cantidades semimolares de EDA en la síntesis de EDDN el contenido de productos de C₄ después de la hidrogenación es solo 3%.
- 40 b) El material obtenido se hidrogena en un proceso semicontinuo. En una autoclave de 270 mL se cargan 3,25 g de un catalizador de cobalto Raney fortificado con Cr, 15ml de THF y 13,5 g de EDA. La autoclave se calienta a 120 °C y el hidrógeno se comprime hasta una presión total de 100 bar. En el transcurso de 120 min se dosifica una mezcla de 13,8 g de la solución cruda de EDDN, 13,8 g de un estándar interno en 106 g de THF. La mezcla de reacción se revuelve por otros 60 minutos en condiciones de reacción. La descarga se homogeneiza por medio de metanol. La selectividad se encuentra en 6% de AEPip así como 82% de TETA. Además se obtienen 7% de productos de C₄. Aquí el contenido de productos de C₄ se encuentra ostensiblemente por debajo de aquél del ejemplo 4b.

50 Los ejemplos anteriores muestran que la calidad de la FACH empleada tiene influencia en la duración de la reacción y el color del producto en la preparación de EDDN. En la hidrogenación se logra además una selectividad superior siempre que la FACH se purifica mediante destilación. La adición de un aditivo tiene además un efecto positivo en la selectividad respecto de etilenaminas lineales. La cantidad de agua también muestra un efecto en la formación de TETA lineal.

Ejemplo 6:

Formaldehído cianhidrina

FACH se prepara según la instrucción general de acuerdo con la variante b).

Etilendiamindiacetonitrilo

5 En un reactor de 2 l se cargan 132 g (2.2 mol) de EDA y enfriando con hielo a una temperatura de máximo 50 °C en el transcurso de 35 minutos se adicionaron a gotas 340,8 g (4 mol) de FACH (67 %). Después de 1 hora de revolver se transvasa la solución casi transparente. La conversión de FACH según la titulación de Liebig es de 99.2 %. La mezcla de reacción contiene 0.07 % de ácido cianhídrico libre (determinado mediante titulación de Volhard). Mediante titulación se obtiene un rendimiento de EDDN de 87,7 % respecto de FACH empleada. EDMN no puede determinarse mediante titulación. Suponiendo que se forma EDMN de etilendiamina convertida que no reacciona para formar EDDN, como rendimiento total de aminonitrilo resulta 93 % y de esta manera un rendimiento de EDMN de 5 %.

Trietilentetraamina

15 La hidrogenación subsiguiente de la solución obtenida arriba se realiza continuamente en una autoclave de 270mL con deflectores de corriente y agitadores de disco. En tal caso se cargan 22 g de cobalto Raney fortificado con Cr y se alimentan continuamente 20 L estándar de hidrógeno. Por hora se alimentan 4,5 g de la solución de EDDN conjuntamente con 2 g de un estándar interno, 4,9 g de EDA así como 30 g de THF. La hidrogenación se realiza a 120 °C y 100 bar. Durante un lapso de tiempo de 26 h pueden aislarse en promedio 2,6 % en peso de Pip, 19,5 % en peso de DETA de productos de C₄ así como 5,6 % en peso de AEPip y 79,9 % en peso de TETA de productos de C₆. Respecto de EDDN esto corresponde a un rendimiento de 96% de productos de C₆.

20 **Ejemplo 7:**

Formaldehído cianhidrina

FACH se prepara según la instrucción general de acuerdo con la variante b).

Etilendiamindiacetonitrilo

25 En un reactor de 2 l se cargan 120 g (2 mol) de EDA y enfriando con hielo a una temperatura de máximo 70 °C en el transcurso de 30 minutos se adicionan a gotas 340,8 g (4 mol) de FACH (67 %). Después de 1 hora de revolver se transvasa la solución amarillo-naranja transparente. La conversión FACH según titulación de Liebig 99,3 %. La mezcla de reacción contiene 0.12 % de ácido cianhídrico libre (determinado mediante titulación de Volhard). Mediante titulación se obtiene un rendimiento de EDDN de 91,6 % respecto de FACH empleada. EDMN no puede determinarse por titulación. Suponiendo que se forma EDMN a partir de etilendiamina convertido que no reacciona para formar EDDN, como rendimiento total de aminonitrilo resulta 94,3 % y de esta manera un rendimiento de EDMN de 3 %.

Trietilentetraamina

35 La hidrogenación subsiguiente de la solución obtenida arriba se realiza continuamente en una autoclave de 270 mL con deflectores de corriente y agitadores de disco. En tal caso se cargan 22 g de cobalto Raney fortificado con Cr y se alimentan continuamente 20 L estándar de hidrógeno. Por hora se alimentan 4,5 g de la solución de EDDN junto con 2 g de un estándar interno, 4,9 g de EDA así como 30 g de THF. La hidrogenación se realiza a 120°C y 100 bar. Durante un lapso de tiempo de 26 h pueden aislarse en promedio 2,4 % en peso de Pip, 13,2 % en peso de DETA de productos de C₄ así como 4,8 % en peso de AEPip y 84,1 % en peso de TETA de productos de C₆. Respecto de EDDN esto corresponde a un rendimiento de 98% de productos de C₆.

40 **Ejemplo 8: Efecto de la carga en la hidrogenación**

En una serie de ensayos propia se consideró el efecto de la carga solo sobre la proporción TETA/AEPip.

Formaldehído cianhidrina

FACH se prepara según la instrucción general de acuerdo con la variante a).

Etilendiamindiacetonitrilo

En un reactor de 2 l se cargan 132 g (2,2 mol) de EDA y enfriando con hielo a una temperatura de máximo 35 °C en el transcurso de 1,5 horas se adicionaron a gotas 506,6 g (4 mol) de FACH (al 45 %). Después de 1 hora de revolver se dosificaron adicionalmente 14,3 g (0,1 mol) de FACH (45 %) y se calentó a 40 °C. Según la titulación de Liebig se obtiene una conversión de FACH de aproximadamente 100 %.

5 (Hidrogenación de EDDN a cargas diferentes)

En una autoclave de 270 mL se cargan 3,25 g (secos) de un catalizador de cobalto Raney fortificado con Cr así como 15 ml de THF. La autoclave se calienta a 120 °C y se comprime hidrógeno hasta una presión total de 200 bar. En el transcurso de un lapso de tiempo definido se dosifican 13,8 g de la solución de EDDN acuosa obtenida arriba, 13,8 g de un estándar interno así como 4,2 g de agua en 106 g de THF. La mezcla de reacción se revuelve por otros 60 minutos en condiciones de reacción. En determinados lapsos de tiempo se toman muestras que se homogeneizan mediante metanol. Después de la adición completa no pudo detectarse EDDN.

La proporción de TETA/AEPip se determina según

a) 60 min adición: TETA/AEPip: 2,2

b) 180 min adición: TETA/AEPip: 3,3

15 c) 180 min adición: TETA/AEPip: 4,5

A 80 °C de temperatura de hidrogenación y 60 min de dosificación solo puede lograrse una proporción de TETA/AE-Pip de 1,3.

Ejemplo 9 (Amoniaco como aditivo):

Para la hidrogenación en presencia de amoniaco se emplea la solución de EDDN obtenida en el ejemplo 7.

20 a) En una autoclave de 270 mL se cargan 3,25g (secos) de un catalizador de cobalto Raney fortificado con Cr, 15ml de THF y 5,2 g de EDA. La autoclave se calienta a 120 °C y se comprime hidrógeno hasta una presión total de 200 bar. En el transcurso de 60 minutos se dosifican 13,8 g de la solución de EDDN acuosa obtenida arriba (43 % en peso), 13,8 g de un estándar interno así como 4,2 g de agua en 106 g de THF. La mezcla de reacción se revuelve por otros 60 minutos en condiciones de reacción. A determinados lapsos de tiempo se toman muestras que se homogeneizan mediante metanol. Después de la adición completa no pudo detectarse EDDN. Después de hidrogenar durante 60 minutos la proporción de TETA y AEPip se encuentra en 4,1. En otro ensayo se cargan adicionalmente 12 g de amoniaco a EDA. De esta manera la proporción pudo elevarse a 9,0.

25 b) En una autoclave de 270 mL se cargan 3,25 g (secos) de un catalizador de cobalto Raney fortificado con Cr, 15ml de THF y 12 g de amoniaco. La autoclave se calienta a 120 °C y se comprime hidrógeno hasta una presión total de 200 bar. En el transcurso de 60 minutos se dosifican 13,8 g de la solución de EDDN acuosa obtenida (43 % en peso), 13,8 g de un estándar interno así como 4,2 g de agua en 106 g de THF. La mezcla de reacción se revuelve por otros 60 minutos en condiciones de reacción. A determinados intervalos de tiempo se toman muestras que se homogeneizan por medio de metanol. Después de la adición completa no puede detectarse EDDN. Después de hidrogenar por 6 minutos la proporción de TETA y AEPip se encuentra en 5,7.

35

REIVINDICACIONES

1. Proceso para preparar trietilentetraamina (TETA), en cuyo caso se hidrogena etilendiamindiacetonitrilo (EDDN) en presencia de un catalizador y un disolvente y la presión es de 30 a 250 bar.
- 5 2. Proceso según la reivindicación 1, en cuyo caso EDDN está presente en una mezcla de aminonitrilos que contiene al menos 30 % en peso de EDDN y al menos 5 % en peso de etilendiaminmonoacetoniitrilo (EDMN)
3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque se emplea un catalizador Raney, preferible un catalizador de níquel Raney o un catalizador de cobalto Raney, principalmente un catalizador de esqueleto de cobalto Raney, el cual ha sido obtenido a partir de una aleación de Co/Al mediante lixiviación con solución acuosa de hidróxido de metal alcalino y el cual contiene como promotor al menos uno de los elementos Fe, Ni o Cr.
- 10 4. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el disolvente es agua y/o un disolvente orgánico, principalmente tetrahidrofurano o metanol.
5. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la presión es de 40 a 160 bar y/o la temperatura es de 70°C a 140°C.
- 15 6. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en la mezcla de aminonitrilos está contenido 10 a 25 % en peso de EDMN.
7. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque después de la hidrogenación se aíslan TETA y/o dietilentriamina (DETA) y opcionalmente otras etilenaminas que están contenidas como subproductos en el producto de reacción respectivamente obtenido.
- 20 8. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque EDDN y/o EDMN se preparan por reacción de etilendiamina (EDA) y formaldehído cianhidrina (FACH) o mediante reacción de EDA con formaldehído y ácido cianhídrico.
9. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque EDDN se alimenta a la hidrogenación con una velocidad que no es mayor a la velocidad con la que EDDN reacciona con hidrógeno durante la hidrogenación.
- 25 10. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la hidrogenación se realiza en presencia de un aditivo, principalmente en presencia de EDA o amoniaco.
11. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se emplea EDDN que en gran medida está libre de compuestos con bajo punto de ebullición.