

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 362**

51 Int. Cl.:

C07C 209/08 (2006.01)

C07C 209/22 (2006.01)

C07C 211/10 (2006.01)

C07C 211/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2009 E 09736706 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2016 EP 2346809**

54 Título: **Método de fabricación de etilenaminas**

30 Prioridad:

06.10.2008 US 195454 P

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

25.02.2016

73 Titular/es:

**UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS
TECHNOLOGY LLC (100.0%)
2020 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**PETRAITIS, DAVID M.;
KING, STEPHEN W. y
SRNAK, THOMAS Z.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 561 362 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 fabricación de etilenaminas

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas.

Antecedentes

5 Se conocen numerosos procedimientos para la producción de etilenaminas. De estos procedimientos, los dos procedimientos usados lo más comúnmente son (1) la reacción de dicloruro de etileno (DCE) con amoníaco (NH₃) seguido por neutralización con hidróxido de sodio (NaOH) para producir etilenaminas y sal (referido en la presente memoria como "Procedimiento de DCE") y (2) la aminación reductora de monoetanolamina (MEA) con amoníaco (NH₃) sobre un catalizador heterogéneo (referido en la presente memoria como "Procedimiento de AR"). Una tercera tecnología viable, que no es comúnmente puesta en práctica en la industria para la producción de etilenaminas, es la condensación. Una reacción de condensación es una reacción química en la que dos moléculas (grupos) se combinan para formar una sola molécula junto con una pérdida de una molécula pequeña (por ejemplo, agua o amoníaco).

10 El procedimiento de DCE produce típicamente un amplio intervalo de etilenaminas mientras que el procedimiento de AR es altamente selectivo en la producción de aminas más ligeras, por ejemplo, etilendiamina y dietilentriamina. El procedimiento de condensación produce típicamente una mezcla de productos que está entre un procedimiento de DCE y un procedimiento de AR. Para cada una de estas tecnologías, el grado de flexibilidad de la mezcla que se puede conseguir está restringido por la química, el procedimiento empleado y la inversión requerida para operar por un amplio intervalo de condiciones de reacción y la inversión de capital y los costes de operación requeridos para reciclar materiales al reactor.

A la vista de las limitaciones inherentes en los procedimientos de generación de etilenamina conocidos, sería deseable tener disponible un método de fabricación de etilenaminas que sea capaz de proporcionar un fabricante de etilenamina con flexibilidad de mezcla de productos mejorada, y que pueda ser readaptado con un coste eficaz a un procedimiento de generación de etilenaminas existente o diseñado en una nueva planta.

25 La patente de EE.UU. 5 321 160 A describe un procedimiento para producir una etilenamina, que comprende hacer reaccionar amoníaco y/o una etilenamina con una etanolamina en presencia de hidrógeno para obtener una etilenamina con un número aumentado de cadenas de etileno sobre el amoníaco y/o la etilenamina usados como el material de partida.

30 La patente de EE.UU. 2 861 995 A describe un procedimiento continuo para convertir etanolamina en productos que contienen nitrógeno múltiple incluyendo etilendiamina, polietilenpoliaminas y piperazina. El procedimiento incluye hacer pasar una corriente de etanolamina y amoníaco, bajo presión, sobre un lecho fijo de un catalizador de hidrogenación de metal al tiempo que se mantiene a una temperatura elevada.

35 La patente internacional WO 03/010125 A1 describe un procedimiento para la fabricación de dietilentriamina y polietilenpoliaminas superiores por una transaminación de etilendiamina. La transaminación se lleva a cabo a una temperatura de 135°C a 180°C a una presión de 5 MPa a 40 MPa en presencia de hidrógeno y un catalizador en forma de partículas que contiene 26 a 65% en peso de níquel sobre un portador de óxido.

Resumen

40 La presente invención proporciona métodos de fabricación de etilenaminas que hacen uso de un procedimiento generador de etilenamina que se acopla a un procedimiento de transaminación. La combinación de un procedimiento generador de etilenamina con un procedimiento de transaminación implica la flexibilidad de la mezcla que se puede obtener a partir del único procedimiento que permite la producción de composiciones de etilenamina con una mezcla de productos diferente de manera controlable y más deseable. Más específicamente, una mezcla de productos de etilenamina relativamente menos deseable (por ejemplo, procediendo de un procedimiento de generación de etilenaminas relativamente menos controlable tal como aminación reductora) se puede transformar en una mezcla de productos de etilenamina más deseable sometiendo la mezcla de productos de etilenaminas menos deseable a un procedimiento de transaminación.

45 El método comprende las etapas de: (a) fabricar una composición de etilenaminas que comprende una mezcla de etilenaminas usando un procedimiento generador de etilenamina en un reactor de dicloruro de etileno (DCE) o un reactor de aminación reductora (AR), seleccionándose la etapa generadora de etilenaminas de un procedimiento de DCE o un procedimiento de AR y (b) transaminar al menos una porción de la composición de etilenaminas en un reactor de transaminación para formar una composición de etilenaminas transaminadas. La composición de etilenaminas transaminadas comprende al menos una etilenamina que está presente en una cantidad que es mayor que la cantidad en que está presente al menos una etilenamina en la composición de etilenaminas que se transamina en la etapa (b). De esta manera, la composición del producto se incrementa en una o más etilenaminas deseables (por ejemplo, DETA, AEP y TETA) cuando se compara con la composición que se transamina en la etapa (b).

Breve descripción de las figuras

- La FIG. 1 es un organigrama de una realización de un procedimiento de fabricación de etilenaminas según la presente invención.
- 5 La FIG. 1A es un organigrama de una realización de un procedimiento de fabricación de etilenaminas según la presente invención.
- La FIG. 1B es un organigrama de una realización de un procedimiento de fabricación de etilenaminas según la presente invención.
- La FIG. 1C es un organigrama de una realización de un procedimiento de fabricación de etilenaminas según la presente invención.
- 10 La FIG. 1D es un organigrama de una realización de un procedimiento de fabricación de etilenaminas según la presente invención.
- La FIG. 1E es un organigrama de una realización de un procedimiento de fabricación de etilenaminas según la presente invención.
- 15 La FIG. 2 es un organigrama de una realización de un procedimiento de fabricación de etilenaminas según la presente invención.
- La FIG. 2A es un organigrama de una realización de un procedimiento de fabricación de etilenaminas según la presente invención.
- La FIG. 2B es un organigrama de una realización de un procedimiento de fabricación de etilenaminas según la presente invención.
- 20 La FIG. 2C es un organigrama de una realización de un procedimiento de fabricación de etilenaminas según la presente invención.
- La FIG. 2D es un organigrama de una realización de un procedimiento de fabricación de etilenaminas según la presente invención.

Descripción detallada

- 25 Ahora se hará referencia con detalle a realizaciones representativas de la invención. Aunque se describirá la invención junto con las realizaciones enumeradas, se entenderá que no se pretende limitar la invención a esas realizaciones. Por el contrario, se pretende que la invención cubra todas las alternativas, modificaciones y equivalentes que puedan estar incluidos dentro del alcance de la presente invención como se define por las reivindicaciones.
- 30 Un experto en la materia reconocerá muchos métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria, que se podían usar en, y están dentro de, el alcance de la práctica de la presente invención. La presente invención no se limita de ningún modo a los métodos y materiales descritos.
- Todas las publicaciones y patentes mencionadas en la presente memoria se incorporan en la presente memoria por referencia en sus respectivas totalidades para el propósito de describir y divulgar, por ejemplo, las construcciones y las metodologías que se describen en las publicaciones que se podían usar junto con la invención descrita en el momento presente. Las publicaciones discutidas anteriormente y por todo el texto se proporcionan solamente para su divulgación previa a la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en la presente memoria se tiene que interpretar como una admisión de que el autor no está autorizado para preceder dicha divulgación en virtud de la invención previa.
- 35
- 40 A menos que se defina de otro modo, los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado que se entiende comúnmente por un experto en la materia a la que pertenece esta invención. Aunque se pueden usar métodos, dispositivos y materiales cualesquiera, similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria, en la práctica o ensayo de la invención, ahora se describen los métodos, dispositivos y materiales preferidos.
- 45 Como se usa en la presente memoria, las siguientes abreviaturas tienen los siguientes significados:
- AEEA se refiere a aminoetiletanolamina.
- AEP se refiere a aminoetilpiperazina.
- DETA se refiere a dietilentriamina.
- EDA se refiere a etilendiamina.

DCE se refiere a dicloruro de etileno.

HEP se refiere a hidroxietilpiperazina.

HPA se refiere a poliamina pesada (por sus siglas en inglés).

MEA se refiere a monoetanolamina.

5 PEHA se refiere a pentaetilenhexamina.

PIP se refiere a piperazina.

TEPA se refiere a tetraetilenpentamina.

TETA se refiere a trietilentetramina.

10 La presente invención proporciona un método de fabricación de etilenaminas que hace uso de un procedimiento generador de etilenamina que se acopla a un procedimiento de transaminación. La combinación del procedimiento generador de etilenamina con el procedimiento de transaminación mejora la flexibilidad de la mezcla de productos que resulta del único procedimiento que permite de ese modo la producción de composiciones de etilenamina que presentan una mezcla mejorada de productos.

15 El método de la presente invención incluye una etapa de fabricación de una composición de etilenaminas usando un procedimiento generador de etilenamina en un reactor de DCE o un reactor de AR. Seleccionándose la etapa generadora de etilenaminas de: (1) la reacción de dicloruro de etileno (DCE) con amoníaco (NH₃) seguido por neutralización con hidróxido de sodio (NaOH) para producir etilenaminas y sal (referido en la presente memoria como "Procedimiento de DCE") y (2) la aminación reductora de monoetanolamina (MEA) con amoníaco (NH₃) sobre un catalizador heterogéneo (referido en la presente memoria como "Procedimiento de AR").

20 En el caso de que se utilice el Procedimiento de DCE o el Procedimiento de AR el grado de flexibilidad de la mezcla que se puede obtener está restringido por la química, el procedimiento empleado, la inversión requerida para operar por un amplio intervalo de condiciones de reacción y la inversión de capital y los costes de operación requeridos para reciclar materiales al reactor. Por ejemplo, una mezcla del procedimiento de AR comprende aproximadamente 70% en peso de EDA, aproximadamente 10% en peso de DETA y la capacidad para aumentar DETA de manera selectiva sin aumento significativo de PIP, AEP, AEEA, TETA, TEPA, PEHA y/o HPA está limitada por la química y el procedimiento. Aunque un procedimiento de DCE presenta mayor grado de flexibilidad de la mezcla que un procedimiento de AR debido a la química de la reacción, la capacidad para aumentar de manera selectiva un homólogo particular sin aumentar los homólogos no deseables también está limitada. La presente invención se refiere a estas limitaciones proporcionando un procedimiento mejorado para generar etilenaminas, en el que un procedimiento generador de etilenaminas se combina con un procedimiento de transaminación para mejorar la flexibilidad de la mezcla de productos.

Se describen con más detalle a continuación procedimientos generadores de etilenamina útiles.

Procedimiento de dicloruro de etileno (Procedimiento de DCE).

35 En algunas realizaciones de la invención, las etilenaminas se producen usando un procedimiento de DCE. Como se usa en la presente memoria, el término "procedimiento de DCE" se refiere a una ruta del dicloruro de etileno para producir etilenaminas. En esta ruta, se hace reaccionar dicloruro de etileno (1, 2-dicloroetano) con amoníaco seguido por neutralización (por ej., con NaOH) para proporcionar una mezcla de especies de etilenamina y sal.

NaOH

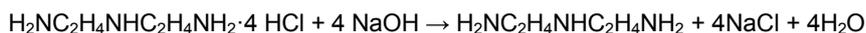
Dicloruro de etileno (EDC) + NH₃ → Mezcla de etilenaminas + Sal

40 Como se indica en la Encyclopedia of Chemical Process and Design, en un procedimiento típico, se combinan dicloruro de etileno, amoníaco y líquido reciclado y se alimentan a un reactor de alta presión donde reaccionan para formar una mezcla de etilendiamina y poliaminas. Estos productos salen del reactor en la forma de sus hidroclouros. Después de salir del reactor, el amoníaco no reaccionado puede ser separado del efluente del reactor y puede ser reciclado al reactor de DCE. Después de retirar todo amoníaco en exceso, se mezclan después los productos de etilendiamina con hidróxido de sodio (NaOH) para liberar las aminas libres con la formación resultante de cloruro de sodio. Después de la liberación de las aminas, los productos de amina junto con cloruro de sodio y agua pueden ser alimentados después a un evaporador que cristaliza el cloruro de sodio. Los productos evaporados se pueden separar, si se desea, por destilación.

Usando una ruta de DCE, una serie típica de reacciones que dan como resultado la formación de dietilentriamina (DETA) es como sigue:

50 $2 C_2H_4Cl_2 + 3 NH_3 \rightarrow H_2NC_2H_4NHC_2H_4NH_2 \cdot 4HCl$

ES 2 561 362 T3



El procedimiento de DCE produce típicamente una mezcla de etilenaminas que comprende: EDA, PIP, DETA, AEP, TETA, TEPA, PEHA, HPA, PEHA, TEPA y TETA.

- 5 Los tipos de reactor útiles para conducir la reacción del procedimiento de DCE incluyen reactores de flujo turbulento y tubulares. La reactividad de DCE y NH_3 es tal que la reacción es autocatalítica y no se usan típicamente catalizadores en un procedimiento de DCE.

Las condiciones de reacción típicas para un procedimiento de DCE son conocidas en la técnica e incluyen, por ejemplo, calentar la mezcla del reactor hasta aproximadamente 140°C a una presión de aproximadamente 14 MPa (2.000 psig) alimentando el reactor.

- 10 En muchas realizaciones, el procedimiento de DCE va seguido por un procedimiento de recuperación de agua y sal. Típicamente se retiran agua y sal del procedimiento por una serie de evaporadores, también referidos como cristalizadores, seguido por destilación convencional.

Procedimiento de aminación reductora (Procedimiento de AR).

- 15 En algunas realizaciones de la invención, el procedimiento de generación de etilenamina es un procedimiento de aminación reductora ("Procedimiento de AR"). En una aminación reductora ("AR"), se hace reaccionar una corriente de alimentación que comprende una o más alcanolaminas (por ejemplo, monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina) con amoníaco (NH_3) en presencia de un catalizador (por ejemplo, un catalizador heterogéneo de Ni-Re) para producir una mezcla de etilenaminas incluyendo típicamente etilendiamina (EDA).



- 20 Las alcanolaminas incluyen compuestos que incluyen al menos una cadena de alquileo lineal, ramificada o cíclica, al menos un grupo hidroxilo y al menos un resto amino. En realizaciones preferidas, la cadena de alquileo presenta de 2 a 20, preferiblemente 2 a 10, más preferiblemente 2 a 5 átomos de carbono. De éstos se prefiere etileno, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$. Ejemplos de etanolaminas incluyen monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina, aunque pueden ser útiles otros.

- 25 En realizaciones ejemplares, la corriente de alimentación de AR que se alimenta al reactor de AR comprende aproximadamente 70% en peso o más de monoetanolamina, aproximadamente 30% en peso o menos de dietanolamina y aproximadamente 15% en peso de trietanolamina o menos, basado en el contenido total de etanolaminas. Típicamente, la suma de dietanolamina y trietanolamina es aproximadamente 30% en peso o menos. En algunas realizaciones, la corriente de alimentación de AR comprende aproximadamente 90% en peso o más de monoetanolamina, aproximadamente 3% en peso o menos de dietanolamina y aproximadamente 0,5% en peso o menos de trietanolamina. En otras realizaciones, la corriente de alimentación de AR comprende aproximadamente 99,5% en peso o más de monoetanolamina, aproximadamente 0,3% en peso o menos de dietanolamina y menos de aproximadamente 0,1% en peso o menos de trietanolamina.

- 35 La corriente de alimentación de AR también contiene amoníaco en una cantidad que está típicamente en exceso estequiométrico de los grupos hidroxilo alcohólicos que están presentes en la corriente de alimentación de AR. En algunas realizaciones, hay al menos 10 moles de amoníaco por cada mol de etanolamina en la corriente de alimentación de AR. En otra realización, están presentes al menos 15 moles de amoníaco o al menos 20 moles de amoníaco en la corriente de alimentación.

- 40 También puede estar presente agua en la corriente de alimentación de AR, por ejemplo, en una cantidad que oscila de aproximadamente 0 a 10% en peso, más típicamente 0 a 5% en peso.

En algunas realizaciones, también está incluido un componente de amina en la corriente de alimentación para el procedimiento de AR. Ejemplos de aminas incluyen: EDA, PIP, DETA y TETA. El componente de amina puede ser introducido en la corriente de alimentación de AR por medio de componentes de amina no reaccionados de reciclado.

- 45 Los catalizadores representativos para el procedimiento de AR son conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, catalizadores de tipo níquel-renio. Otros catalizadores de metal de transición tales como Co, Cu, Ru, Rh, Pd, Pt, o mezclas de los mismos también pueden ser útiles. Los catalizadores se proporcionan típicamente sobre un soporte, por ejemplo, un soporte de óxido tal como Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 o SiO_2 . También son útiles catalizadores de zeolita tales como mordenitas, faujasitas y chabazitas.

- 50 En realizaciones preferidas en particular, el material de catalizador incorpora ingredientes catalíticos de hidrogenación/deshidrogenación que comprenden níquel y renio. La relación en peso de níquel a renio puede variar por un amplio intervalo. Por ejemplo, la relación en peso de níquel a renio puede estar en el intervalo de aproximadamente 1:1.000 a 1.000:1, preferiblemente 1:100 a 100:1, más preferiblemente 1:50 a 50:1. Incluso más deseablemente, la relación en peso de níquel a renio está dentro de estos intervalos con la condición de que la

relación en peso sea también mayor que aproximadamente 1:1. En algunas realizaciones, sería adecuado usar una relación en peso de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 10:1. En realizaciones preferidas en las que un catalizador heterogéneo incorpora níquel y renio, un soporte útil son partículas de alúmina-silicato. Dichos catalizadores y métodos para preparar tales catalizadores heterogéneos sobre tales soportes se describen además en la Patente de EE.UU. N° 6.534.441. También son útiles los catalizadores de níquel y renio que se indican en las Patentes de EE.UU. N° 4.123.462 y 4.111.840.

Para mantener la actividad del catalizador cuando se usan catalizadores de metal, con frecuencia es deseable introducir gas hidrógeno en el reactor de AR. El gas hidrógeno puede ser suministrado al reactor de aminación como una corriente de alimentación separada o como un componente de la corriente de alimentación de aminación. Típicamente, la cantidad de hidrógeno que está presente oscila de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 30 por ciento en moles, más típicamente aproximadamente 0,001 a aproximadamente 2 por ciento en moles basado en los moles totales en la corriente de alimentación de aminación.

La temperatura de la reacción de aminación se selecciona basándose en el tipo de catalizador usado para la reacción de aminación. Para Ni-Re, la temperatura oscila típicamente de aproximadamente 120 a aproximadamente 225°C, oscilando más típicamente de aproximadamente 150 a aproximadamente 215°C. La presión oscila típicamente de aproximadamente 7 (1.000) a aproximadamente 28 MPa (4.000 psi).

Después de que se retira la corriente del efluente del reactor de AR, se puede someter a una variedad de etapas de separación para retirar los diversos componentes. Por ejemplo, se puede someter la corriente del efluente a destilación para retirar agua, amoníaco, etilendiamina, monoetanolamina, hidroxietilpiperazina, aminoetiletanolamina y similares.

El procedimiento de AR produce típicamente una mezcla de etilenaminas que es rica en las etilenaminas EDA y DETA y comprende cantidades minoritarias de HPA, PEHA, AEEA, AEP, PIP, TEPA y TETA. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la composición de etilenaminas comprende aproximadamente 70% en peso de EDA, aproximadamente 10% en peso de DETA y aproximadamente 20% en peso total de HPA, PEHA, AEEA, AEP, PIP, TEPA y TETA.

Para los procedimientos de DCE y AR, el grado de flexibilidad de la mezcla que se puede obtener está restringido por la química, el procedimiento empleado, la inversión requerida para operar por un amplio intervalo de condiciones de reacción y la inversión de capital y los costes de operación requeridos para reciclar materiales al reactor. Por ejemplo, una mezcla del procedimiento de AR comprende aproximadamente 70% en peso de EDA, aproximadamente 10% en peso de DETA y la capacidad para aumentar DETA de manera selectiva sin aumento significativo de PIP, AEP, AEEA, TETA, TEPA, PEHA y/o HPA está limitada por la química y el procedimiento. Aunque un procedimiento de DCE presenta mayor grado de flexibilidad de la mezcla que un procedimiento de AR debido a la química de la reacción, la capacidad para aumentar de manera selectiva un homólogo particular sin aumentar homólogos no deseables también está limitada.

Recuperación de amoníaco/hidrógeno.

Se puede usar uno o más sistemas de recuperación de amoníaco en el procedimiento de preparación de etilenaminas de acuerdo con la presente invención. Un sistema de recuperación de amoníaco separa amoníaco y opcionalmente uno o más componentes adicionales (por ejemplo, hidrógeno), de una corriente de fluido.

Un sistema de recuperación de amoníaco se puede situar en cualquier parte en el procedimiento completo como se desee. Preferiblemente, se usa uno o más sistemas de recuperación de amoníaco de una manera que minimice el número de sistemas de recuperación de amoníaco y/u otras unidades del procedimiento. El amoníaco recuperado se puede usar de cualquier manera deseada. Por ejemplo, dependiendo del nivel de pureza del amoníaco recuperado, el amoníaco recuperado se puede reciclar a otro punto en el procedimiento tal como la entrada de un reactor. Ventajosamente, dicho amoníaco recuperado se puede usar como amoníaco de "reposición" para un reactor donde se consume amoníaco en una reacción.

Los sistemas de recuperación de amoníaco pueden ser cualquier tipo de sistema de recuperación de amoníaco conocido en la técnica. Por ejemplo, un sistema de recuperación de amoníaco puede utilizar columnas de destilación, separadores de fase única múltiples, compresores, refrigeradores y/o absorbentes en muchas combinaciones diferentes y similares.

Separación

Después de producir una mezcla de etilenaminas usando un procedimiento de generación de etilenamina (por ejemplo, procedimiento de DCE o procedimiento de AR), la composición de etilenaminas resultante puede ser sometida después a una o más etapas de separación. En las etapas de separación, se retira al menos una porción de al menos una etilenamina de la composición de etilenaminas para formar una mezcla separada. Por ejemplo, las etilenaminas EDA, DETA, HPA, PEHA, AEEA, AEP, PIP, TEPA y TETA pueden ser retiradas parcialmente o completamente de la composición de etilenaminas. La composición de etilenaminas separada resultante comprende una o más etilenaminas. En algunas realizaciones, la composición de etilenaminas separada comprende dos o más

etilenaminas o tres o más etilenaminas. La etapa de separación se lleva a cabo típicamente usando una o más técnicas conocidas para separar etilenaminas, tal como destilación (opcionalmente usando columnas de paredes divididas), separación de membranas, cristalización de masa fundida y destilación reactiva.

Transaminación

5 Después de generar una composición de etilenaminas, la composición de etilenaminas se transamina después en un reactor de transaminación. La transaminación es una transferencia de un grupo amino de un compuesto químico a otro o la transposición de un grupo amino dentro de un compuesto químico. La transaminación da como resultado un aumento en al menos una etilenamina cuando se compara con la cantidad de al menos una etilenamina presente en la mezcla que es transaminada. En otras palabras, la transaminación produce que al menos una etilenamina esté presente en la composición de etilenaminas para aumentar en cantidad cuando se compara con la cantidad de la etilenamina presente previamente a transaminación. Por ejemplo, en una realización ejemplar, la transaminación puede aumentar la cantidad de DETA de 0% en peso en la composición de etilenaminas que se transamina (es decir, el material de alimentación de transaminación) a 23% en peso en la composición de etilenaminas transaminada.

15 Opcionalmente, se puede combinar uno o más componentes adicionales con los agentes reaccionantes de etilenamina previamente a, y/o dentro de, el reactor de transaminación. Por ejemplo, se puede incluir amoníaco (NH_3) en la corriente de alimentación de transaminación para minimizar la extensión de la reacción o las reacciones desfavorables. Como otro ejemplo, se puede incluir hidrógeno en la corriente de alimentación de transaminación en una cantidad suficiente para afectar a la actividad del catalizador y la selectividad del producto. Cantidades ejemplares de hidrógeno incluyen aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10,0% en moles basado en alimentación líquida.

La reacción de transaminación se puede poner en práctica en cualquier reactor de transaminación adecuado. Estos incluyen reactor por lotes, reactores de lecho fijo continuo, reactores de lecho en suspensión, reactores de lecho fluidizado, reactores de destilación catalítica, combinaciones de éstos y similares. En ciertas realizaciones, se prefiere un reactor de lecho fijo. Un reactor de lecho fijo incluye gránulos catalíticos que se mantienen en el sitio y no se mueven sustancialmente con respecto a la estructura de referencia fijada. Al menos una porción del material de alimentación del reactor pasa sobre (pasa) los gránulos catalíticos y reacciona para formar producto o productos.

Las condiciones del reactor se pueden fijar de manera que se forme una mezcla de productos deseada dada la alimentación del reactor y el catalizador o los catalizadores usados. Preferiblemente, las condiciones del reactor son relativamente moderadas de manera que se reducen los costes de operación y similares. Una temperatura de reacción de transaminación preferida puede ser una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 130°C a aproximadamente 180°C, preferiblemente en el intervalo de desde aproximadamente 130°C a aproximadamente 170°C, incluso más preferiblemente en el intervalo de desde aproximadamente 130°C a aproximadamente 160°C. Una presión de la reacción de transaminación preferida puede ser una presión en el intervalo de desde aproximadamente 1,4 (200) a aproximadamente 14 MPa (2.000 psig). Una velocidad espacial del reactor de la reacción de transaminación preferida puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 5 a aproximadamente 50 moles-gramo de etilenaminas por kilogramo de catalizador por hora. En realizaciones preferidas, una reacción de transaminación de acuerdo con la presente invención puede presentar conversiones de alimentación de aproximadamente 25% o más, por ejemplo, en el intervalo de desde aproximadamente 25% a aproximadamente 65%.

Se puede usar cualquier catalizador que pueda catalizar una reacción de transaminación en un procedimiento de acuerdo con la presente invención. Tales catalizadores son conocidos. Un catalizador preferido incluye un catalizador de hidrogenación o catalizador de deshidrogenación. Un catalizador de hidrogenación puede estar constituido por níquel (Ni), cobre (Cu), cobalto (Co), rutenio (Ru), renio (Re), rodio (Rh), platino (Pt), paladio (Pd) y combinaciones de los mismos. Se puede usar cualquier soporte catalítico que pueda soportar un catalizador para una reacción de transaminación en un procedimiento de acuerdo con la presente invención. Los soportes catalíticos son conocidos e incluyen, por ejemplo, óxido de metal. En realizaciones preferidas, se usa un óxido de metal mixto y más preferiblemente se usa una sílice que contiene alúmina de transición.

Un catalizador preferido es un catalizador selectivo y estable que incluye renio y níquel soportado sobre un portador de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Dicho catalizador se describe en la Patente de EE.UU. N° 6.534.441 (Bartley et al.). Como se menciona, dicho catalizador incluye níquel y renio como metales activos. Más en particular, el catalizador puede incluir de aproximadamente 2 a aproximadamente 75% en peso de níquel y tiene una relación de níquel a renio de % en peso de desde aproximadamente 1:1 a aproximadamente 200:1. El catalizador es soportado preferiblemente sobre un soporte de alúmina-sílice que contiene de aproximadamente 5 a aproximadamente 65% en peso de sílice y preferiblemente tiene una superficie BET de desde aproximadamente 30 a aproximadamente 450 metros cuadrados por gramo. El catalizador incluye opcionalmente boro y tiene preferiblemente una relación en% en peso de boro a níquel menor que o igual a aproximadamente 1. El contenido en níquel del catalizador, las relaciones en% en peso de níquel a renio y boro a níquel, la superficie del soporte y el contenido en sílice del soporte se pueden seleccionar para proporcionar la composición de catalizador con una actividad especificada y proporcionar una mezcla particular de productos de amina.

Se describe otro catalizador de transaminación preferido en la Solicitud de Patente Provisional de EE.UU. con Número de Serie 61/195.455 y titulada "CATALYST COMPOSITIONS INCLUDING MIXED METAL OXIDE COMPLEX AS SUPPORT" (presentada el 6 de octubre de 2.008) con los nombres de Stephen W. King et. al.

5 En algunas realizaciones, el catalizador de transaminación comprende: (a) una porción de soporte que comprende un óxido de metal mixto ácido que comprende una alúmina de transición y un segundo óxido de metal y (b) una porción de catalizador que comprende níquel y renio, en la que: el segundo óxido de metal presenta un porcentaje en peso que es menor que el porcentaje en peso de alúmina, la porción de catalizador es 25 por ciento en peso o menos de la composición de catalizador, la porción de catalizador comprende níquel en una cantidad en el intervalo de 2 a 20 por ciento en peso, basado en peso total de composición de catalizador y no hay boro en la porción de catalizador.

10 En algunas realizaciones, la alúmina de transición comprende delta-alúmina y puede comprender además una o más de gamma, tetha o alfa-alúmina. En algunas realizaciones, la alúmina de transición comprende theta-alúmina y puede comprender además una o más de gamma o alfa-alúmina. En algunas realizaciones, la porción de soporte comprende al menos 50 por ciento en peso de alfa-alúmina de transición.

15 En algunas realizaciones, el segundo óxido de metal comprende al menos un elemento seleccionado del Grupo IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB y un elemento de tierras raras de la Tabla Periódica. Ejemplos del segundo óxido de metal incluyen: silicio, lantano, magnesio, circonio, boro, titanio, niobio, tungsteno y cerio. En algunas realizaciones, la porción de soporte comprende el segundo óxido de metal en una cantidad en el intervalo de 5 por ciento en peso a menos de 50 por ciento en peso, basado en el peso de la porción de soporte o en el intervalo de 5 por ciento en peso a 35 por ciento en peso, basado en el peso de la porción de soporte.

20 En algunas realizaciones, la porción de soporte presenta una superficie específica en el intervalo de 10 m²/g a 200 m²/g o en el intervalo de 80 m²/g a 180 m²/g.

En algunas realizaciones, el níquel y renio están presentes en la porción de catalizador en una relación en peso en el intervalo de 3:1 a 14:1.

25 En algunas realizaciones, el catalizador comprende además un activador de la selectividad. El activador de la selectividad puede comprender al menos un elemento seleccionado del Grupo IA, Grupo IIA, Grupo IIIA, excepto para boro, Grupo IVA, Grupo VA, Grupo VIA, Grupo VIIA, Grupo VIIIA, Grupo IB, Grupo IIB y Grupo IVB de la Tabla Periódica.

30 Se describe otro catalizador más de transaminación preferido en la Solicitud de Patente Provisional de EE.UU. con Número de Serie 61/195.434 y titulada "COBALT CATALYSTS FOR AMINE CONVERSION", presentada el 6 de octubre de 2.008 con los nombres de Stephen W. King et al. En algunas realizaciones, la composición de catalizador comprende (a) una porción de soporte que comprende un óxido de metal mixto ácido que comprende una alúmina de transición y un segundo óxido de metal, en la que el segundo óxido de metal presenta un porcentaje en peso que es menor que el porcentaje en peso de alúmina y (b) una porción de catalizador que comprende uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en: cobalto, níquel y cobre, en la que no hay o hay menos de 0,01% en peso de renio en la composición de catalizador y la porción de catalizador es 25% en peso o menos de la composición de catalizador.

35 En algunas realizaciones, la porción de catalizador es 20% en peso o menos de la composición de catalizador, por ejemplo, en el intervalo de 3% en peso a 18% en peso o en el intervalo de 5% en peso a 10% en peso de la composición de catalizador.

40 En algunas realizaciones, la porción de catalizador comprende dos o tres metales seleccionados del grupo que consiste en cobalto, níquel y cobre, por ejemplo, cobalto y níquel.

45 En algunas realizaciones, el cobalto y níquel están presentes en una relación en peso en el intervalo de 1:9 a 9:1, o en el intervalo de 1:4 a 4:1. En algunas realizaciones, la porción de catalizador no comprende renio, o menos de 0,005% en peso de renio.

En algunas realizaciones, la composición de catalizador comprende además un activador de la selectividad. Los ejemplos de activador de selectividad incluyen al menos un elemento seleccionado del Grupo IA, Grupo IIA, Grupo IIIA, Grupo IVA, Grupo VA, Grupo VIA, Grupo VIIA, Grupo VIIIA, Grupo IB, Grupo IIB y Grupo IVB de la Tabla Periódica. El activador de la selectividad no es renio, rodio, platino, paladio o iridio.

50 En algunas realizaciones, la alúmina de transición comprende delta-alúmina y puede comprender además una o más de gamma, theta o alfa-alúmina. En algunas realizaciones, la alúmina de transición comprende theta-alúmina y puede comprender además una o más de gamma o alfa-alúmina. La porción de soporte puede comprender al menos 50 por ciento en peso de alúmina de fase de transición.

En algunas realizaciones, el segundo óxido de metal comprende al menos un elemento seleccionado del Grupo IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB y un elemento de tierras raras de la Tabla Periódica. Los ejemplos incluyen: silicio, lantano, magnesio, circonio, boro, titanio, niobio, tungsteno y cerio.

5 En algunas realizaciones, la porción de soporte comprende el segundo óxido de metal en una cantidad en el intervalo de 5 por ciento en peso a menos de 50 por ciento en peso, o en una cantidad en el intervalo de 5 por ciento en peso a 35 por ciento en peso, basado en el peso de la porción de soporte.

En algunas realizaciones, la porción de soporte presenta una superficie específica en el intervalo de 10 m²/g a 200 m²/g o en el intervalo de 80 m²/g a 180 m²/g.

10 Las realizaciones de los catalizadores ya descritos muestran selectividad significativamente mejorada para etilendiamina. Ventajosamente, dicho catalizador puede conseguir selectividad muy mejorada en condiciones de temperatura y presión relativamente moderadas. Por ejemplo, dicho catalizador puede conseguir la selectividad del producto deseada a una temperatura en el intervalo de 110°C a 180°C, preferiblemente de 130°C a 160°C y una presión de 14 MPa (2.000 psig) o menos.

15 Después de transaminación, el efluente del reactor de transaminación puede ser devuelto a un sistema común de separaciones para recuperación, recuperado vía un sistema de refinado separado o cualquier combinación de esquemas de separación compartidos.

20 La etilenamina o más etilenaminas preparadas por un procedimiento de acuerdo con la presente invención se pueden separar (refinar) por cualquier método conocido en la técnica. Por ejemplo, las etilenaminas se pueden refinar usando tecnología de destilación convencional conocida en la técnica. Preferiblemente, se usan columnas de paredes separadoras. También se pueden emplear otras técnicas de separación tales como separación de membrana, cristalización de masa fundida y destilación reactiva.

25 El procedimiento de transaminación se puede configurar como una unidad independiente (es decir, no integrada con una instalación de etilenaminas nueva o existente) o puede estar parcialmente integrada o completamente integrada con una instalación de etilenaminas nueva o existente. Se describen ejemplos de procedimientos de transaminación independientes en la Solicitud de Patente Provisional de EE.UU. con Número de Serie 61/195.404 y titulada "A PROCESS TO SELECTIVELY MANUFACTURE DIETHYLENETRIAMINE (DETA) AND OTHER DESIRABLE ETHYLENEAMINES VIA CONTINUOUS TRANSAMINATION OF ETHYLENEDIAMINE (EDA) AND OTHER ETHYLENEAMINES OVER A HETEROGENEOUS CATALYST SYSTEM", presentada el 6 de octubre de 2.008 con el nombre de Cook, Ronald Gary et al. En una realización completamente integrada, el reactor de transaminación hace uso de operaciones de recuperación de amoníaco y refinado del producto del procedimiento de generación de etilenamina. En una realización parcialmente integrada, se usa al menos un procedimiento u operación unitaria en el procedimiento de generación de etilenamina para recuperar materiales del efluente del reactor de transaminación. Por ejemplo, en una realización parcialmente integrada, el reactor de transaminación se puede conectar a una unidad de recuperación de amoníaco que esté separada de la unidad de recuperación de amoníaco que trate los productos del procedimiento de generación de etilenamina.

30

35

El producto de la reacción de transaminación incluye una composición de etilenaminas que está enriquecida en una o más etilenaminas deseables cuando se compara con la composición de etilenaminas que se somete a la transaminación. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la cantidad de TETA que está presente en la composición de etilenaminas transaminada está enriquecida cuando se compara con la composición de etilenaminas que es transaminada. Por ejemplo, la cantidad de TETA en la composición de etilenaminas transaminada puede oscilar de aproximadamente 0% en peso a aproximadamente 75% en peso, preferiblemente 0% en peso a 50% en peso, más preferiblemente 0% en peso a 20% en peso. En otras realizaciones, la cantidad de DETA que está presente en la composición de etilenaminas transaminada está enriquecida cuando se compara con la composición de etilenaminas que es transaminada. Por ejemplo, la cantidad de DETA en la composición de etilenaminas transaminada puede oscilar de aproximadamente 0% en peso a aproximadamente 99% en peso, preferiblemente 0% a 80%, más preferiblemente 0% a 50%. En otras realizaciones más, la cantidad de EDA que está presente en la composición de etilenaminas transaminada está enriquecida cuando se compara con la composición de etilenaminas que es transaminada. Por ejemplo, la cantidad de EDA en la composición de etilenaminas transaminada puede oscilar de aproximadamente 0% en peso a aproximadamente 75% en peso, preferiblemente 0% en peso a 50% en peso, más preferiblemente 0% en peso a 20% en peso. En otras realizaciones más, la cantidad de AEP que está presente en la composición de etilenaminas transaminada está enriquecida cuando se compara con la composición de etilenaminas que es transaminada. Por ejemplo, la cantidad de AEP en la composición de etilenamina transaminada puede oscilar de aproximadamente 0% en peso a aproximadamente 75% en peso, preferiblemente 0% en peso a 50% en peso, más preferiblemente 0% en peso a 20% en peso.

40

45

50

55 Diagramas de flujo del procedimiento.

La invención se describirá ahora con referencia a los diagramas de flujo del procedimiento ejemplares siguientes. Haciendo referencia ahora a la FIG. 1, se muestra un diagrama de flujo del procedimiento de una realización de un procedimiento de la invención.

Se muestra un procedimiento 100 completamente integrado de la presente invención usando un reactor de DCE en la FIG. 1. Como se muestra en la FIG. 1, se alimenta una alimentación de dicloruro 110 de etileno fresco junto con amoníaco 120 fresco al reactor 130 de DCE. Se alimenta después la corriente 140 de producto de la reacción de DCE a un procedimiento 150 de recuperación de amoníaco donde se neutraliza el efluente del reactor con cáustica 155 y se elimina amoníaco no reaccionado de la reacción de los productos 140 por métodos conocidos en la técnica (por ejemplo, destilación convencional). El amoníaco no reaccionado se alimenta después de vuelta al reactor 130 de DCE por la corriente 170 de reciclado. Opcionalmente, el amoníaco 120 fresco alimentado al reactor 130 de DCE se puede introducir al procedimiento 150 de recuperación de amoníaco y reciclar de vuelta al reactor 130 de DCE por la corriente 170. Después de la recuperación 150 de amoníaco, se alimenta después la corriente 180 de producto a un procedimiento 190 de eliminación de agua /sal donde se elimina agua 200 y sal 210 usando métodos conocidos en la técnica (por ejemplo, evaporación y cristalización seguido por destilación convencional). Después de que se ha eliminado el agua y la sal, la corriente 220 de producto se alimenta después a una etapa 230 de refinado del producto donde las diversas etilenaminas que están presentes en la corriente de producto se pueden separar entre sí o en fracciones. La etapa de refinado de producto comprende típicamente destilación convencional, preferiblemente una combinación de columnas de paredes convencionales y separadoras. Después de la etapa 230 de refinado, se alimenta después una corriente 240 que comprende una o más etilenaminas a un reactor 250 de transaminación. El reactor 250 de transaminación también se alimenta con corriente 260 de hidrógeno. El producto 270 de transaminación se alimenta después al procedimiento 150 de recuperación de amoníaco para tratamiento junto con la corriente 140 de producto de DCE. Se puede descargar el hidrógeno contenido en la corriente 270 del procedimiento 150 de recuperación de amoníaco o se puede reciclar al reactor 130 de DCE por la corriente 170 donde se consumirá.

Haciendo referencia ahora a la FIG. 1A, se muestra un organigrama del procedimiento de una realización de un procedimiento de la invención. El procedimiento mostrado en la FIG. 1A es representativo de un procedimiento parcialmente integrado. El procedimiento 100A puede ser útil para adaptar un conducto de DCE existente para realizar el procedimiento de la presente invención. El procedimiento 100A incluye la unidad 150A de recuperación de amoníaco primaria y la unidad 272A de recuperación de amoníaco secundaria en serie o paralelo entre sí. En el procedimiento de la FIG. 1A, los productos 270A de transaminación del reactor 250A de transaminación se alimentan a la unidad 272A de recuperación de amoníaco secundaria. La unidad 272A de recuperación de amoníaco secundaria proporciona una capacidad de recuperación de amoníaco adicional para el procedimiento 100A. La unidad 272A de recuperación de amoníaco secundaria y la unidad 150A de recuperación de amoníaco se integran de tal manera que los materiales de cualquier unidad se pueden mover vía la corriente 274A, como se requiera. La corriente 274A puede ser en realidad múltiples conductos que van entre las dos unidades 150A y 272A de recuperación de amoníaco. El hidrógeno contenido en la corriente 274A se descarga de la unidad 150A o se recicla al reactor de DCE vía la corriente 170A donde se consumirá. Opcionalmente, se puede recuperar una corriente 172A que contiene hidrógeno en la unidad 272A de recuperación de amoníaco secundaria y se recicla al reactor 250A de transaminación. Después de la recuperación 272A de amoníaco, se alimenta después la corriente 274A de producto a una unidad 150A de recuperación de amoníaco primaria para tratamiento aguas abajo adicional.

Haciendo referencia ahora a la FIG. 1B, se muestra un organigrama del procedimiento de una realización de un procedimiento de la invención. El procedimiento mostrado en la FIG. 1B es representativo de un procedimiento parcialmente integrado. El procedimiento 100B puede ser útil para adaptar un conducto de DCE existente para realizar el procedimiento de la presente invención. El procedimiento 100B incluye la unidad 150B de recuperación de amoníaco primaria y la unidad 272B de recuperación de amoníaco secundaria que están integradas en una relación paralela. En el procedimiento de la FIG. 1B, los productos 270B de transaminación del reactor 250B de transaminación se alimentan a la unidad 272B de recuperación de amoníaco secundaria. La unidad 272B de recuperación de amoníaco secundaria proporciona capacidad de recuperación de amoníaco adicional para el procedimiento 100B. Después de la recuperación de amoníaco, se alimenta después de nuevo la corriente 274B de producto a la corriente 180B de producto después de la unidad 150B de recuperación de amoníaco primaria. El amoníaco 276B recuperado se recicla de nuevo al reactor 130B de DCE. El hidrógeno contenido en la corriente 276B será consumido en el reactor 130B de DCE o descargado de la unidad 150B de recuperación de amoníaco. Opcionalmente, se puede recuperar una corriente 172B que contiene hidrógeno en la unidad 272B de recuperación de amoníaco secundaria y reciclar al reactor 250B de transaminación.

Haciendo referencia ahora a la FIG. 1C, se muestra un organigrama del procedimiento de una realización de un procedimiento de la invención. El procedimiento mostrado en la FIG. 1C es representativo de un procedimiento parcialmente integrado. El procedimiento 100C puede ser útil para adaptar un conducto de DCE existente para realizar el procedimiento de la presente invención. El procedimiento 100C incluye la unidad 150C de recuperación de amoníaco primaria y la unidad 272C de recuperación de amoníaco secundaria que están en una relación paralela. En el procedimiento de la FIG. 1C, los productos 270C de transaminación del reactor 250C de transaminación se alimentan a la unidad 272C de recuperación de amoníaco secundaria. La unidad 272C de recuperación de amoníaco secundaria proporciona capacidad de recuperación de amoníaco adicional para el procedimiento 100C. Después de la recuperación de amoníaco, se alimenta después de nuevo la corriente 274C de producto a la corriente 220C de producto después del procedimiento 190C de eliminación de agua/sal. El amoníaco 276C recuperado se recicla de nuevo al reactor 130C de DCE. El hidrógeno contenido en la corriente 276C se consumirá en el reactor 130C de DCE o se descargará de la unidad 150C de recuperación de amoníaco. Opcionalmente, se puede recuperar una

corriente 172C que contiene hidrógeno en la unidad 272C de recuperación de amoníaco secundaria y reciclar al reactor 250C de transaminación.

Haciendo referencia ahora a la FIG. 1D, se muestra un organigrama del procedimiento de una realización de un procedimiento de la invención. El procedimiento mostrado en la FIG. 1D es representativo de un procedimiento parcialmente integrado. El procedimiento 100D puede ser útil para adaptar un conducto de DCE existente para realizar el procedimiento de la presente invención. El procedimiento 100D incluye corrientes de recuperación de amoníaco y de refinado de producto separadas para el reactor 130D de DCE y el reactor 250D de transaminación. Como se muestra en la FIG. 1D, el producto 270D del reactor 250D de transaminación se alimenta a la unidad 272D de recuperación de amoníaco. La corriente 274D de producto de la unidad de recuperación de amoníaco se alimenta después a la unidad 278D de refinado de producto. El amoníaco 276D recuperado se recicla de nuevo al reactor 130D de DCE. El hidrógeno contenido en la corriente 276D se consumirá en el reactor 130D de DCE o se descargará de la unidad 150D de recuperación de amoníaco. Opcionalmente, se puede recuperar una corriente 172D que contiene hidrógeno en la unidad 272D de recuperación de amoníaco secundaria y reciclar al reactor 250D de transaminación. La unidad 278D de refinado de producto puede ser la misma o diferente que la unidad 230D de refinado de producto que se usa para tratar la corriente de DCE.

Haciendo referencia ahora a la FIG. 1E, se muestra un organigrama del procedimiento de una realización de un procedimiento de la invención. El procedimiento mostrado en la FIG. 1E es representativo de un procedimiento parcialmente integrado. El procedimiento 100E puede ser útil para adaptar un conducto de DCE existente para realizar el procedimiento de la presente invención. El procedimiento 100E incluye corrientes de recuperación de amoníaco y de refinado de producto completamente o parcialmente integradas para el reactor 130E de DCE y el reactor 250E de transaminación. Como se muestra en la FIG. 1E, el producto 270E del reactor 250E de transaminación se alimenta a la unidad 272E de recuperación de amoníaco. La corriente 274E de producto de la unidad 272E de recuperación de amoníaco se alimenta después a la unidad 278E de refinado de producto. Las unidades 150E y 272E de recuperación de amoníaco se acoplan mediante la corriente 282E. Esto permite que el producto del reactor 130E de DCE o reactor 250E de transaminación se dirija a la otra unidad para tratamiento. Las unidades 230E y 278E de refinado de producto se acoplan mediante la corriente 292E. Esto permite que el producto de cualquier unidad de refinado se dirija a la otra unidad de refinado para tratamiento. Las corrientes 282E y 292E son una representación de la capacidad para transferir materiales entre sistemas. Debido al número de posibles combinaciones de equipos, 282E y 292E pueden ser en realidad flujos múltiples que van entre los dos sistemas. La unidad 278E de refinado de producto puede ser la misma o diferente que la unidad 230E de refinado de producto que se usa para tratar la corriente de producto de DCE.

Haciendo referencia ahora a la FIG. 2, se muestra un organigrama del procedimiento de una realización de un procedimiento de la invención usando AR. Se muestra un procedimiento 300 de la presente invención usando un reactor de AR en la FIG. 2. Como se muestra en la FIG. 2, se alimenta una alimentación de MEA 310 fresca y una alimentación de amoníaco 320 fresco al reactor 330 de AR. La corriente 340 de producto de la reacción de AR se alimenta después a un procedimiento 350 de recuperación de hidrógeno y amoníaco donde se retira el hidrógeno y amoníaco no reaccionados de la corriente 340 de producto, típicamente vía destilación convencional. El amoníaco recuperado se recicla después al reactor 330 de AR por la corriente 360 de reciclado. El hidrógeno recuperado se recicla después de vuelta al reactor 330 de AR por la corriente 370 de reciclado. Opcionalmente, se puede reciclar el hidrógeno y el amoníaco de vuelta al reactor 330 de AR como una corriente. Opcionalmente, el amoníaco 320 fresco alimentado normalmente al reactor 330 de AR se puede introducir en el procedimiento 350 de recuperación de amoníaco y reciclar de vuelta al reactor 330 de AR por la corriente 360. Después de la recuperación 350 de amoníaco/hidrógeno, la corriente 380 de producto se alimenta después a un procedimiento 390 de eliminación de agua donde se elimina agua 400 y alquil-EDA 410 (opcional). La etapa de eliminación de agua de alquil-EDA se puede llevar a cabo, por ejemplo, como se describe en la Solicitud de Patente Provisional de EE.UU. con Número de Serie 61/195.405 y titulada "METHODS FOR MAKING ETHANOLAMINE(S) AND ETHYLENEAMINE(S) FROM ETHYLENE OXIDE AND AMMONIA AND RELATED METHODS", presentada el 6 de octubre de 2.008 con los nombres de Do, David et. al. Opcionalmente, no se tiene que eliminar el alquil-EDA 410 en este punto y se puede permitir que pase en la corriente 420 de producto y recuperarse con el producto de EDA en la etapa 430 de refinado de producto. Después de que se ha eliminado el agua y opcionalmente alquil-EDA, la corriente 420 de producto se alimenta después a una etapa 430 de refinado del producto donde las diversas etilenaminas que están presentes en la corriente de producto se pueden separar entre sí o en diversas fracciones. Se recupera MEA no reaccionada en la etapa 430 de refinado de producto y se recicla al reactor de AR vía la corriente 365. La etapa 430 de refinado de producto típicamente comprende procedimiento de destilación convencional, incluyendo opcionalmente columnas de paredes divididas. Después de la etapa 430 de refinado, se alimenta después la corriente 440 de producto que comprende una o más etilenaminas a un reactor 450 de transaminación. El reactor 450 de transaminación es alimentado con una corriente 460 de hidrógeno que también alimenta al reactor 330 de AR. Como se muestra en la FIG. 2, los productos 470 de transaminación se alimentan a la corriente 340 del producto de AR previamente a la recuperación 350 de amoníaco/hidrógeno.

Haciendo referencia ahora a la FIG. 2A, se muestra un organigrama del procedimiento de una realización de un procedimiento de la invención usando AR. El procedimiento mostrado en la FIG. 2A es representativo de un procedimiento parcialmente integrado. El procedimiento 300A puede ser útil para adaptar un conducto de AR existente para hacer uso del procedimiento de la presente invención. El procedimiento 300A incluye la unidad 350A

de recuperación de amoníaco/hidrógeno primaria y la unidad 372A de recuperación de amoníaco secundaria. En el procedimiento de la FIG. 2A, los productos 470A de transaminación del reactor 450A de transaminación se alimentan a la unidad 372A de recuperación de amoníaco secundaria. La unidad 372A de recuperación de amoníaco secundaria proporciona una capacidad de recuperación de amoníaco adicional para el procedimiento 300A. Después de la recuperación de amoníaco, se alimenta después la corriente 374A de producto a la unidad 350A de recuperación de amoníaco/hidrógeno primaria para tratamiento adicional. La corriente 374A es una representación de la capacidad para transferir materiales entre las unidades 350A y 372A de recuperación de amoníaco. Debido al número de posibles combinaciones de equipos, 374A puede ser en realidad flujos múltiples que pasan entre los dos sistemas.

Haciendo referencia ahora a la FIG. 2B, se muestra un organigrama del procedimiento de una realización de un procedimiento de la invención usando AR. El procedimiento mostrado en la FIG. 2B es representativo de un procedimiento parcialmente integrado. El procedimiento 300B puede ser útil para adaptar un conducto de AR existente para hacer uso del procedimiento de la presente invención. El procedimiento 300B incluye la unidad 350B de recuperación de amoníaco/hidrógeno primaria y la unidad 372B de recuperación de amoníaco secundaria. En el procedimiento de la FIG. 2B, los productos 470B de transaminación del reactor 450B de transaminación se alimentan a la unidad 372B de recuperación de amoníaco secundaria. La unidad 372B de recuperación de amoníaco secundaria proporciona capacidad de recuperación de amoníaco adicional para el procedimiento 300B. Después de la recuperación de amoníaco, se alimenta después de nuevo la corriente 374B de producto a la corriente 420B de producto después del procedimiento 390B de eliminación de agua. El amoníaco 376B recuperado se recicla de nuevo al reactor 330B de AR.

Haciendo referencia ahora a la FIG. 2C, se muestra un organigrama del procedimiento de una realización de un procedimiento de la invención usando AR. El procedimiento mostrado en la FIG. 2C es representativo de un procedimiento parcialmente integrado. El procedimiento 300C puede ser útil para adaptar un conducto de AR existente para realizar el procedimiento de la presente invención. El procedimiento 300C incluye las corrientes de recuperación de amoníaco y de refinado de producto separadas para el reactor 330C de AR y el reactor 450C de transaminación. Como se muestra en la FIG. 2C, el producto 470C del reactor 450C de transaminación se alimenta a la unidad 372C de recuperación de amoníaco. La corriente 374C de producto de la unidad 372C de recuperación de amoníaco se alimenta después a la unidad 378C de refinado de producto. El amoníaco 376C recuperado se recicla de nuevo al reactor 330C de AR. La unidad 378C de refinado de producto puede ser la misma o diferente que la unidad 430C de refinado de producto que se usa para tratar la corriente 420C de AR.

Haciendo referencia ahora a la FIG. 2D, se muestra un organigrama del procedimiento de una realización de un procedimiento de la invención usando AR. El procedimiento mostrado en la FIG. 2D es representativo de un procedimiento parcialmente integrado. El procedimiento 300D puede ser útil para adaptar un conducto de AR existente para realizar el procedimiento de la presente invención. El procedimiento 300D incluye las corrientes de recuperación de amoníaco y de refinado de producto completamente o parcialmente integradas para el reactor 330D de AR y el reactor 450D de transaminación. Como se muestra en la FIG. 2D, el producto 470D del reactor 450D de transaminación se alimenta a la unidad 372D de recuperación de amoníaco. La corriente 374D de producto de la unidad 372D de recuperación de amoníaco se alimenta después a la unidad 378D de refinado de producto. Como se muestra en la FIG. 2D, las unidades 350D y 372D de recuperación de amoníaco se acoplan mediante la corriente 382D. De manera similar, el sistema 430D y 378D de refinado de producto se acoplan mediante la corriente 392D. Esto permite que el producto del reactor 330D de AR o reactor 450D de transaminación se dirija a la otra corriente para tratamiento. Se debería observar que las corrientes 382D y 392D son una representación de la capacidad para transferir materiales entre sistemas. Debido al número de posibles combinaciones de equipos, 382D y 392D pueden ser en realidad flujos múltiples que van entre los dos sistemas.

La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se usa un aparato del procedimiento como se muestra en la FIG. 1 para generar los siguientes datos. Se fijaron las condiciones de operación dentro del Reactor de DCE para obtener aproximadamente 49,6% en peso de EDA, 1,9% en peso de PIP, 24,3% en peso de DETA, 2% en peso de AEP, 21% en peso de hidrocarburos pesados y 1,2% en peso de otros amino-compuestos. Esta composición fue alimentada a una presión del reactor de lecho fijo de 5,5 MPa (800 psig) y se calentó a una temperatura de 145-155°C. Se añadió después 0,0003% en peso de hidrógeno para mantener la actividad catalítica. Se alimentó la mezcla a un reactor de transaminación que contenía un catalizador heterogéneo de Ni-Re (6,8:1,8% en peso) sobre un soporte de alúmina-sílice de 0,16 cm (1/16") (80/20). Se describen catalizadores de este tipo en la Solicitud de Patente Provisional de EE.UU. con Número de Serie 61/195.455 y titulada "CATALYST COMPOSITIONS INCLUDING MIXED METAL OXIDE COMPLEX AS SUPPORT", presentada el 6 de octubre de 2.008 con los nombres de Stephen W. King et. al. La salida del reactor de transaminación se combinó después con la salida del reactor de DCE y se envió a un sistema de refinado compartido. La TABLA 1-1 muestra la mezcla de productos en % en peso obtenido a diversas temperaturas.

ES 2 561 362 T3

TABLA 1-1

	Alimentación	Temperatura (°C)						
		145,2	145,1	150,4	150,5	155,8	155,3	144,9
	(% en peso)	(% en peso)	(% en peso)	(% en peso)	(% en peso)	(% en peso)	(% en peso)	(% en peso)
EDA	49,6	37,3	37,3	32,0	31,9	25,6	25,5	34,8
metil EDA	0,0035	0,0062	0,0063	0,0046	0,0061	0,0066	0,0076	0,0063
etil EDA	0,0029	0,0158	0,0156	0,0165	0,0153	0,0183	0,0195	0,016
PIP	1,9	4,9	4,9	7,4	7,4	11,5	11,5	4,7
DETA	24,3	25,4	25,4	24,9	24,9	22,6	22,6	23,7
metil DETA	0,0052	0,0103	0,0046	0	0,0102	0	0	0,0051
etil DETA	0,0076	0,0179	0,0173	0,019	0,0192	0,0212	0,0219	0,0166
AEP	2,0	3,7	3,7	4,4	4,4	5,8	5,8	3,4
PM 127	0,0364	0,0186	0,0185	0,0262	0,0259	0,0389	0,0381	0,02
de TETA	18,3	21,1	21,1	21,8	21,9	22,4	22,3	20,3
de TEPA	2,7	5,6	5,6	6,7	6,7	8,3	8,4	7,2
Otras aminas	1,1	2,0	2,0	2,6	2,6	3,7	3,9	5,8

TABLA 1-2

	Procedimiento de DCE (% en peso)	DCE + TA (% en peso)	Procedimiento de DCE (% en peso)	DCE + TA (% en peso)
EDA	37,1	37,3	34,3	34,8
PIP bruto	4,1	4,9	4,4	4,7
DETA	23,4	25,4	24,3	23,7
AEP	4,2	3,7	4,7	3,4
TETA	14,1	21,1	14,6	20,3
TEPA	6,8	5,6	7,1	7,2
Otras aminas	10,3	2,1	10,6	5,8

ES 2 561 362 T3

La TABLA 1-2 proporciona una comparación de cantidades aproximadamente equivalentes de EDA en la mezcla de productos. La mezcla de productos producida por un procedimiento de DCE sólo proporciona niveles mucho mayores de las aminas superiores $\geq N5$ (que típicamente presentan menos valor que TETA) cuando se compara con el procedimiento integrado de DCE/TA. Los niveles de (AEP + PIP) y DETA cíclicos son similares.

5 Ejemplo 2

Se usó un aparato del procedimiento como se muestra en la FIG. 2 para generar los siguientes datos. Se fijaron las condiciones de operación dentro del Reactor de AR para obtener aproximadamente 32,5% en peso de EDA, 57,6% en peso de MEA, 1,5% en peso de PIP, 4,3% en peso de DETA, 3,8% en peso de AEEA y 0,3% en peso de otros. Esta composición fue alimentada a una presión del reactor de lecho fijo de 5,5 MPa (800 psig) y se calentó a una temperatura de 140-150°C. Se añadió después 0,0003% en peso de hidrógeno para mantener la actividad catalítica. Se alimentó después la mezcla a un reactor de transaminación que contenía el catalizador descrito en el Ejemplo 1. La salida del reactor de transaminación se combinó después con la salida del reactor de AR y se envió a un sistema de refinado compartido. La TABLA 2-1 muestra la mezcla de productos obtenida a diversas temperaturas.

TABLA 2-1

	Alimentación	Temperatura (°C)	
		140	150
	(% en peso)	(% en peso)	(% en peso)
EDA	32,5	28,1	20,5
metil EDA	0,0048	0,0148	0,0201
MEA	57,6	52,3	45,3
etil EDA	0	0,0085	0,0209
PIP	1,5	2,1	3,9
DETA	4,4	8,8	13,0
AEEA	3,8	7,1	10,8
DEA	0	0	0,3
AEP	0,037	0,2	0,6
HEP	0,0121	0,0192	0,1
TAEA	0	0	0,0004
TETA	0	0,8	2,5
TEPA	0	0,2	0,5
Otras aminas	0,2	0,4	2,4

TABLA 2-2

	AR + TA	Procedimiento de AR	AR + TA	AR + TA	Procedimiento de AR
EDA	28,1	36,3	23,0	20,5	39,1
MEA	52,3	48,6	48,3	45,3	43,4
PIP	2,1	2,8	3,2	3,9	3,8
DETA	8,8	6,0	11,5	13,0	6,8
AEEA	7,1	4,5	9,4	10,8	4,7
TETA	0,8	0,6	1,8	2,5	0,8
Otras aminas	0,9	1,1	2,7	4,0	1,4

- 5 Como muestra la TABLA 2-2, comparar las mezclas de productos en cantidades aproximadamente equivalentes de MEA en la mezcla de productos muestra que la mezcla producida por un procedimiento de aminación reductora (AR) sólo proporciona niveles mucho mayores de EDA comparado con el procedimiento de AR/TA integrado. El procedimiento integrado de AR/TA proporciona niveles mucho mayores de la DETA deseada al tiempo que se mantienen niveles bajos de PIP.

Ejemplo 3

- 10 Se usó un aparato del procedimiento como se muestra en la FIG. 2 para generar los siguientes datos. Se fijaron las condiciones de operación dentro del Reactor de AR para obtener aproximadamente 33,7% en peso de EDA, 62,4% en peso de MEA, 0,6% en peso de PIP, 1,8% en peso de DETA, 1,5% en peso de AEEA y 0,3% en peso de otros. Esta composición fue alimentada a una presión del reactor de lecho fijo de 5,5 MPa (800 psig) y se calentó a una temperatura de 140-160°C. Se añadió después 0,0003% en peso de hidrógeno para mantener la actividad catalítica.
- 15 Se alimentó después la mezcla a un reactor de transaminación que contenía el catalizador descrito en el Ejemplo 1. La salida del reactor de transaminación se combinó después con la salida del reactor de AR y se envió a un sistema de refinado compartido. La TABLA 3-1 muestra la mezcla de productos obtenida a diversas temperaturas.

TABLA 3-1

Especies	Alimentación	Temperatura (°C)		
		140	150	160
EDA	33,7	27,9	22,8	15,8
metil EDA	0,0097	0,013	0,017	0,0334
MEA	62,4	55,6	50,7	42,1
etil EDA	0,0058	0,0158	0,0225	0,0425
PIP	0,6	1,1	2,2	5,6
DETA	1,8	7,9	11,1	13,3
AEEA	1,5	5,6	8,5	12,1

ES 2 561 362 T3

Especies	Alimentación	Temperatura (°C)		
		140	150	160
DEA	0	0,0002	0,3	0,9
AEP	0,03	0,2	0,3	0,9
HEP	0,0014	0,0136	0,0703	0,4
TAEA	0	0	0,0002	0,0003
TETA	0	0,9	1,9	3,7
TEPA	0	0,2	0,4	0,9
Otras aminas	0,012	0,5	1,6	4,4

TABLA 3-2

	AR + TA	Procedimiento de AR	AR + TA	Procedimiento de AR	AR + TA	Procedimiento de AR
	(% en peso)	(% en peso)	(% en peso)	(% en peso)	(% en peso)	(% en peso)
EDA	27,9	33,3	22,8	36,3	15,8	40,4
MEA	55,6	55,1	50,7	48,6	42,1	41,7
PIP	1,1	1,8	2,2	2,8	5,6	4,0
DETA	7,9	4,7	11,1	6,0	13,3	7,3
AEEA	5,6	4,0	8,5	4,5	12,1	4,6
TETA	0,9	0,5	1,9	0,6	3,7	0,8
Otras aminas	0,1	0,7	0,5	1,1	0,9	1,3

5 La TABLA 3-2 proporciona una comparación en cantidades aproximadamente equivalentes de MEA en la mezcla de productos. El procedimiento integrado de AR/TA proporciona niveles mucho mayores de las DETA y TETA deseadas al tiempo que se mantienen niveles bajos de PIP comparado con el procedimiento de aminación reductora.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la fabricación de etilenaminas, comprendiendo el método las etapas de:
- 5 (a) fabricar una composición de etilenaminas que comprende una mezcla de etilenaminas usando un procedimiento generador de etilenamina en un reactor de dicloruro de etileno (DCE) o un reactor de aminación reductora (AR), seleccionándose la etapa generadora de etilenaminas de un procedimiento de DCE o un procedimiento de AR y
- (b) transaminar al menos una porción de la composición de etilenaminas en un reactor de transaminación para formar una composición de etilenaminas transaminada;
- 10 en el que la composición de etilenaminas transaminada comprende al menos una etilenamina que está presente en una cantidad que es mayor que una cantidad en que está presente al menos una etilenamina en la composición de etilenaminas que se transamina en la etapa (b).
2. El método según la reivindicación 1, en el que el método comprende además la etapa de retirar al menos una porción de al menos una etilenamina de la composición de etilenaminas.
- 15 3. El método según la reivindicación 1, en el que la composición de etilenaminas comprende una o más etilenaminas seleccionadas del grupo que consiste en: HPA, PEHA, AEEA, AEP, PIP, TEPA, TETA, DETA y EDA.
4. El método según la reivindicación 1, en el que la etapa de transaminación aumenta la cantidad de al menos una de: TETA; DETA; EDA o AEP que está presente en la composición de etilenaminas transaminadas cuando se compara con la composición de etilenaminas que es transaminada en la etapa (b).
5. El método según la reivindicación 1, en el que la transaminación se realiza usando un reactor de lecho fijo.
- 20 6. El método según la reivindicación 1, en el que la transaminación se realiza sobre un catalizador de transaminación.
7. El método según la reivindicación 6, en el que el catalizador de transaminación comprende: Ni, Cu, Co, Ru, Re, Rh, Pt, Pd o una mezcla de los mismos.
- 25 8. El método según la reivindicación 6, en el que el catalizador de transaminación presenta un soporte que comprende sílice que contiene alúmina de transición.
9. El método según la reivindicación 6, en el que el catalizador de transaminación comprende Re y Ni soportados sobre un soporte de $Al_2O_3-SiO_2$ extruído.
10. El método según la reivindicación 6, en el que el catalizador de transaminación comprende:
- 30 (a) una porción de soporte que comprende un óxido de metal mixto ácido que comprende una alúmina de transición y un segundo óxido de metal y
- (b) una porción de catalizador que comprende níquel y renio, en la que:
- el segundo óxido de metal presenta un porcentaje en peso que es menor que el porcentaje en peso de alúmina,
- la porción de catalizador es 25 por ciento en peso o menos de la composición de catalizador,
- 35 la porción de catalizador comprende níquel en una cantidad en el intervalo de 2 a 20 por ciento en peso, basado en peso de composición de catalizador total y
- no hay boro en la porción de catalizador.
11. El método según la reivindicación 6, en el que el catalizador de transaminación comprende:
- 40 (a) una porción de soporte que comprende un óxido de metal mixto ácido que comprende una alúmina de transición y un segundo óxido de metal, en la que el segundo óxido de metal presenta un porcentaje en peso que es menor que el porcentaje en peso de alúmina y
- (b) una porción de catalizador que comprende uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en: cobalto, níquel y cobre,
- 45 en el que no hay, o hay menos de 0,01% en peso de renio en la composición de catalizador y la porción de catalizador es 25% en peso o menos de la composición de catalizador.

12. El método según la reivindicación 11, en el que la porción de catalizador comprende dos o tres metales seleccionados del grupo que consiste en: cobalto, níquel y cobre.
13. El método según la reivindicación 1, en el que la transaminación se realiza en presencia de hidrógeno o amoníaco.
- 5 14. El método según la reivindicación 1, en el que el procedimiento de transaminación está parcialmente integrado o completamente integrado en el procedimiento de generación de etilenamina.

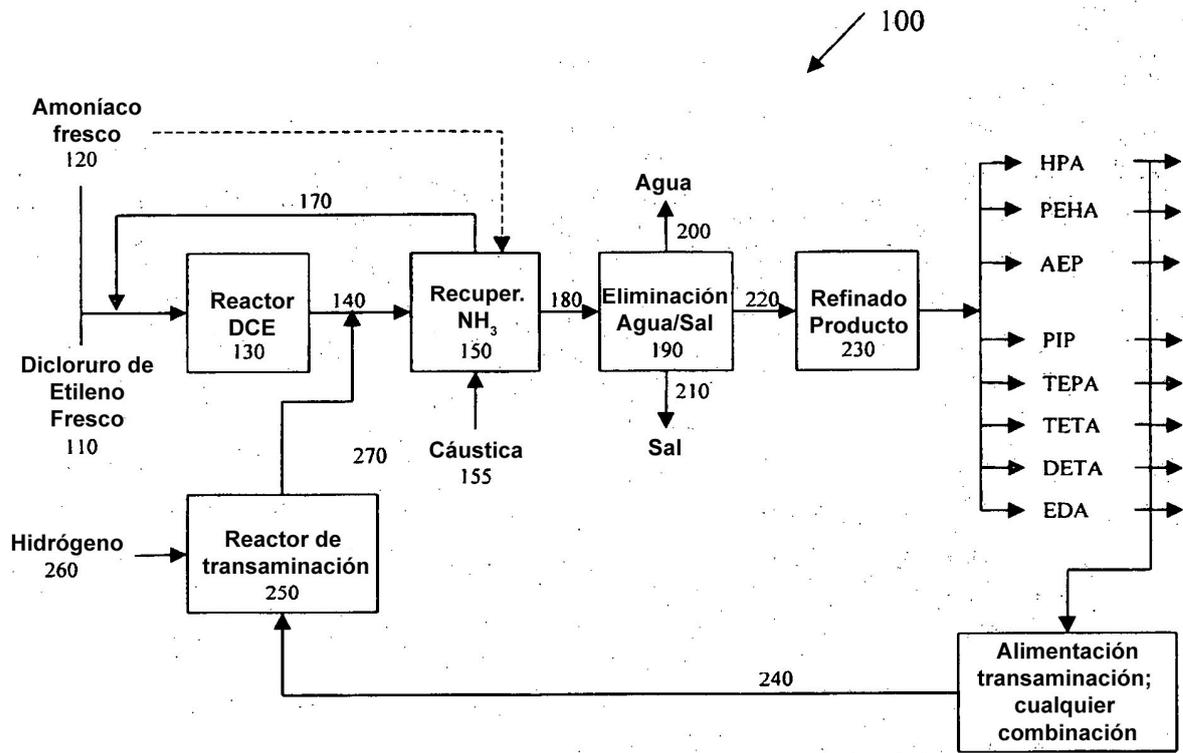


FIG. 1

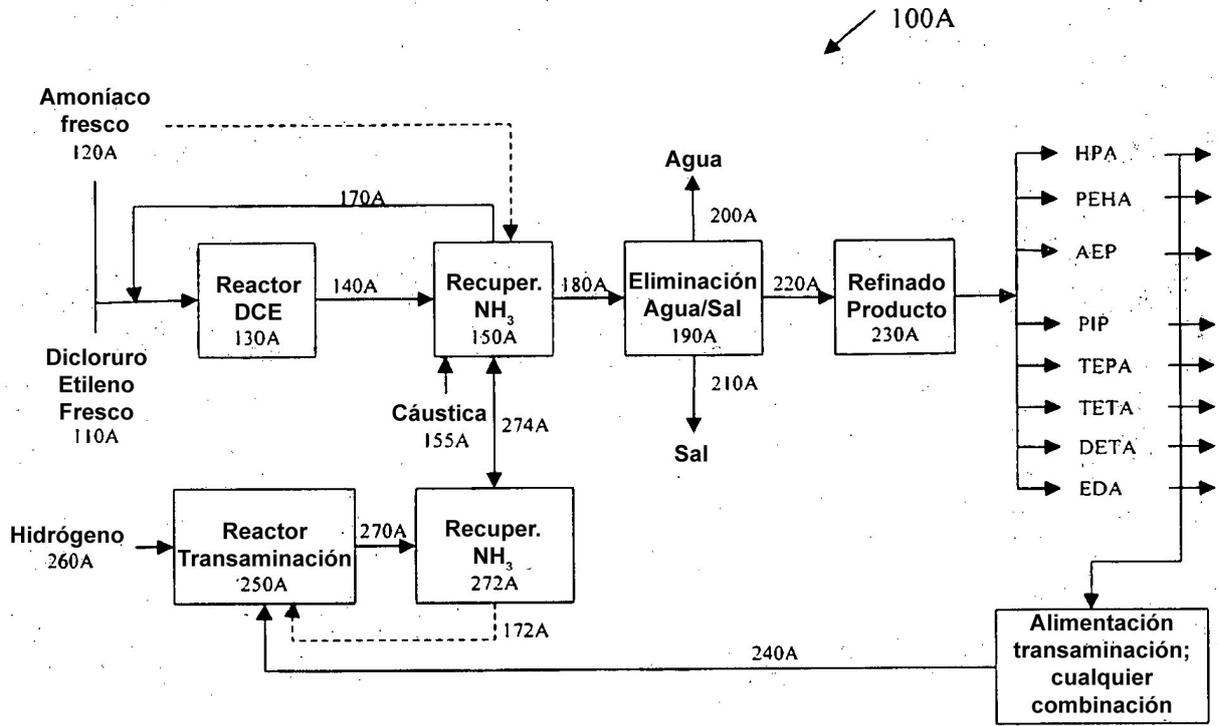


FIG. 1A

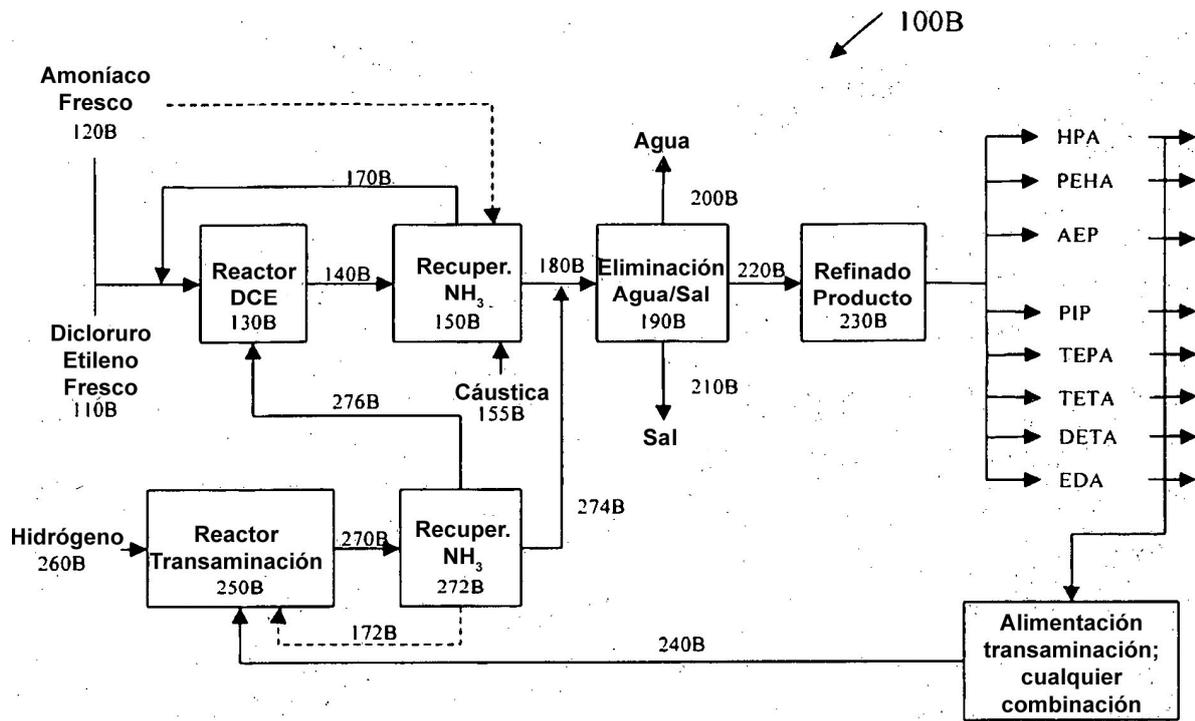


FIG. 1B

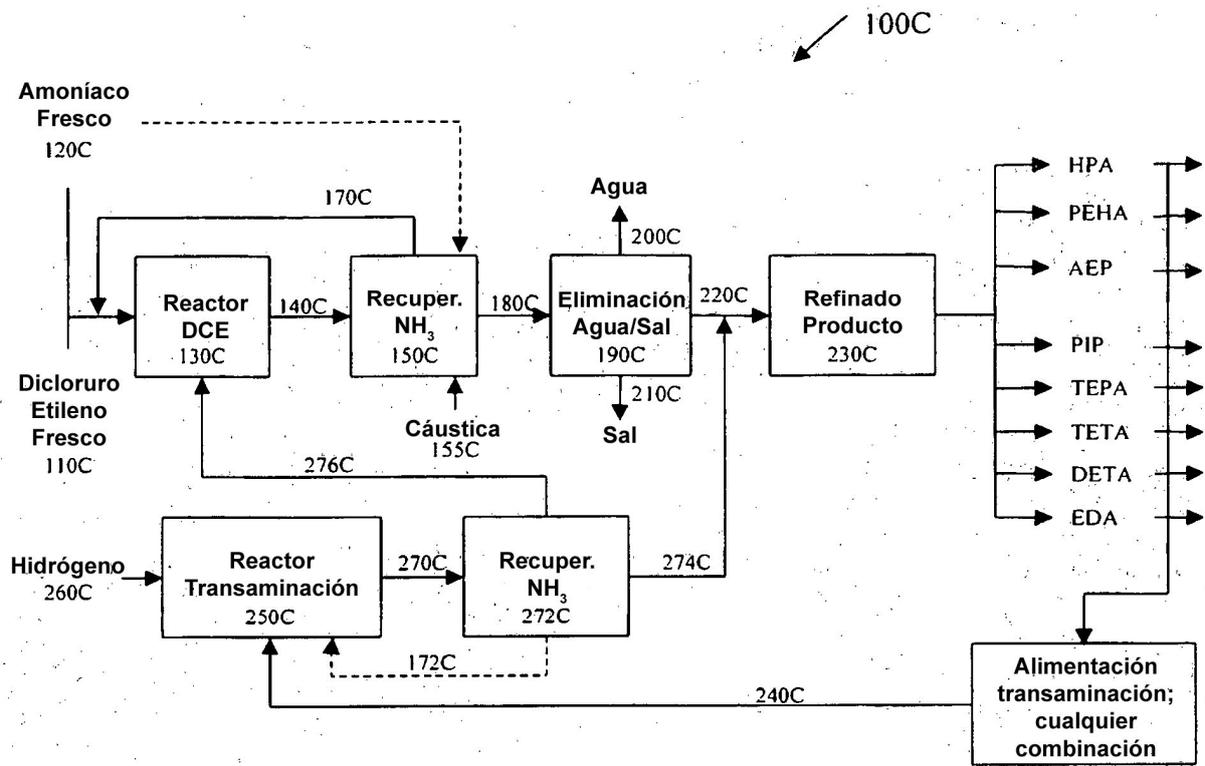


FIG. 1C

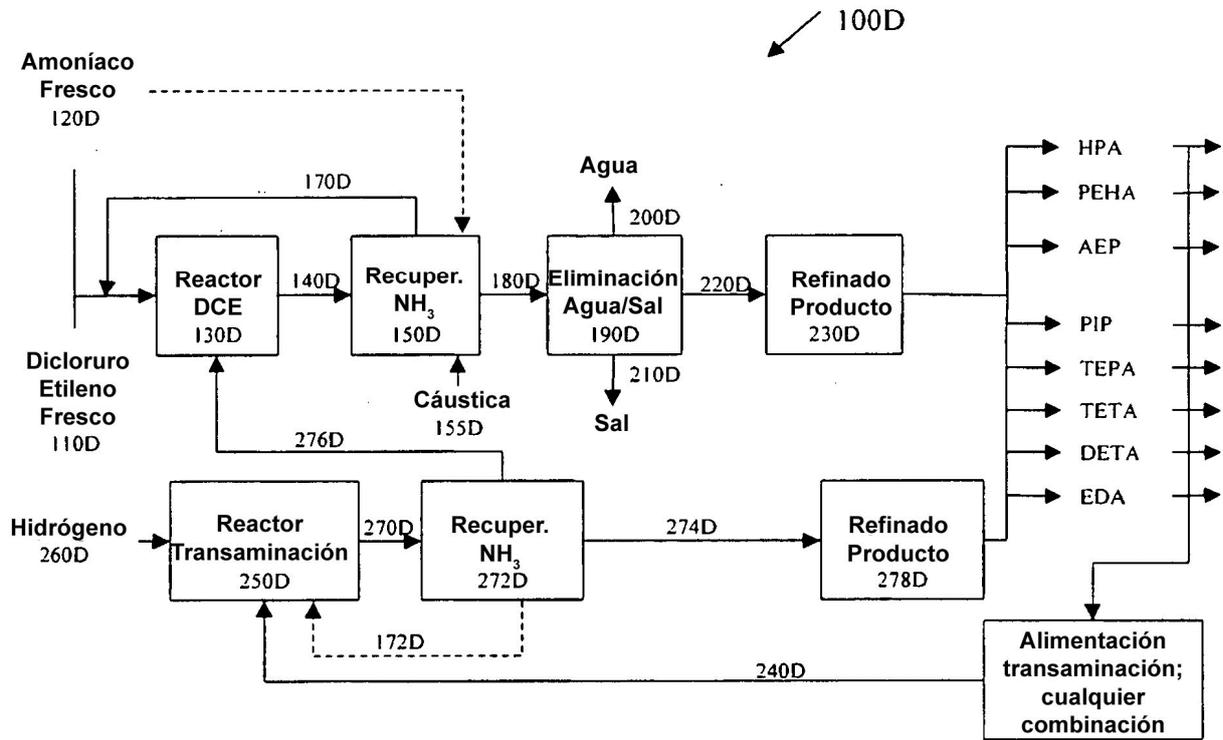


FIG. 1D

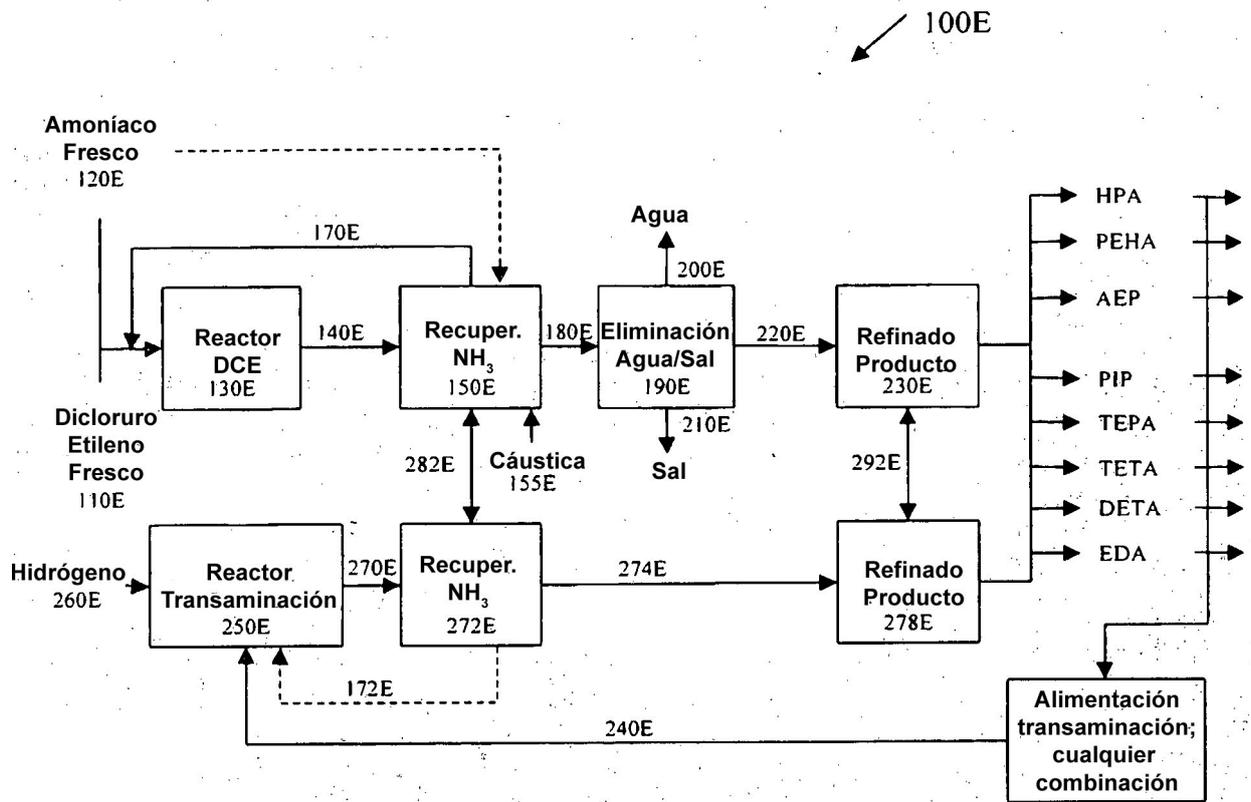


FIG. 1E

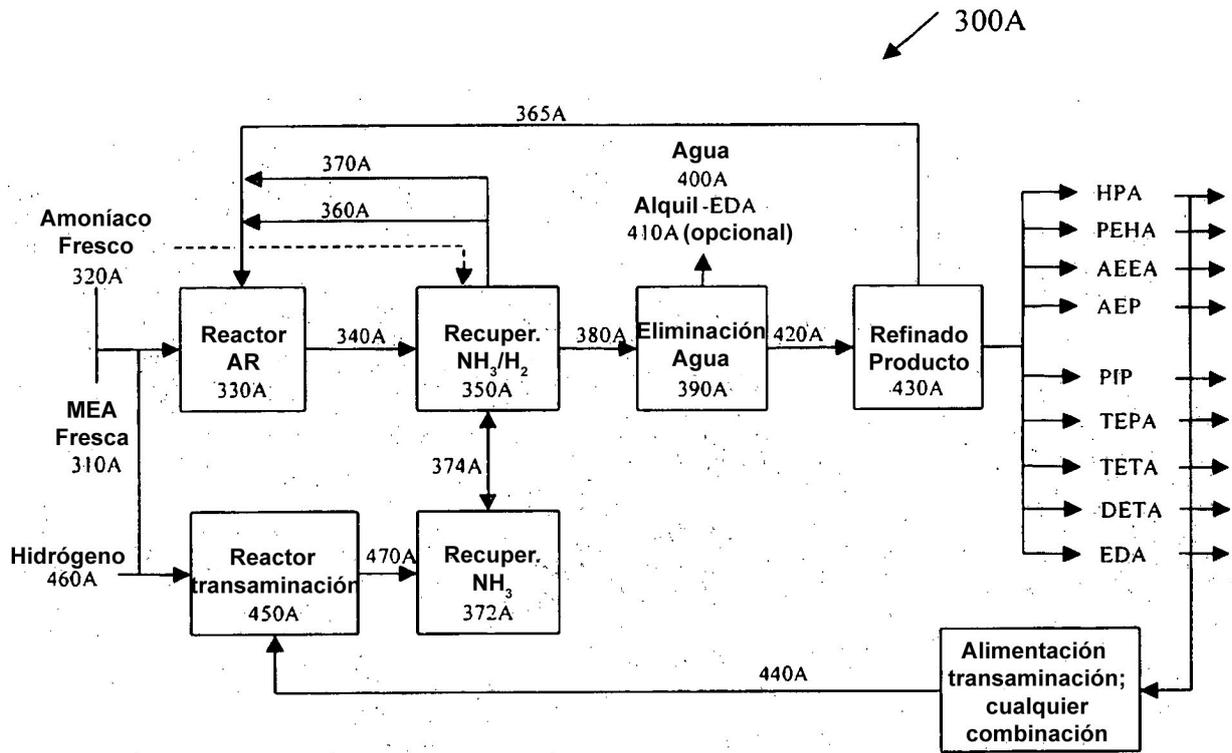


FIG. 2A

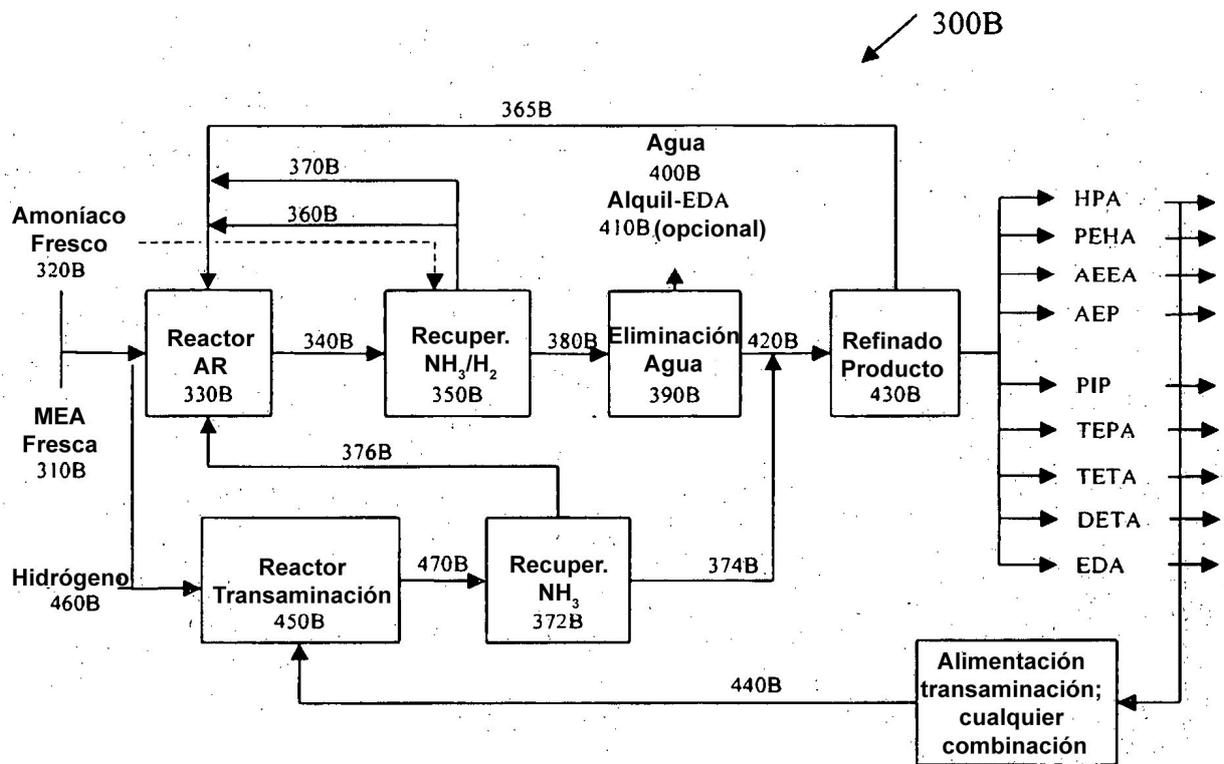


FIG. 2B

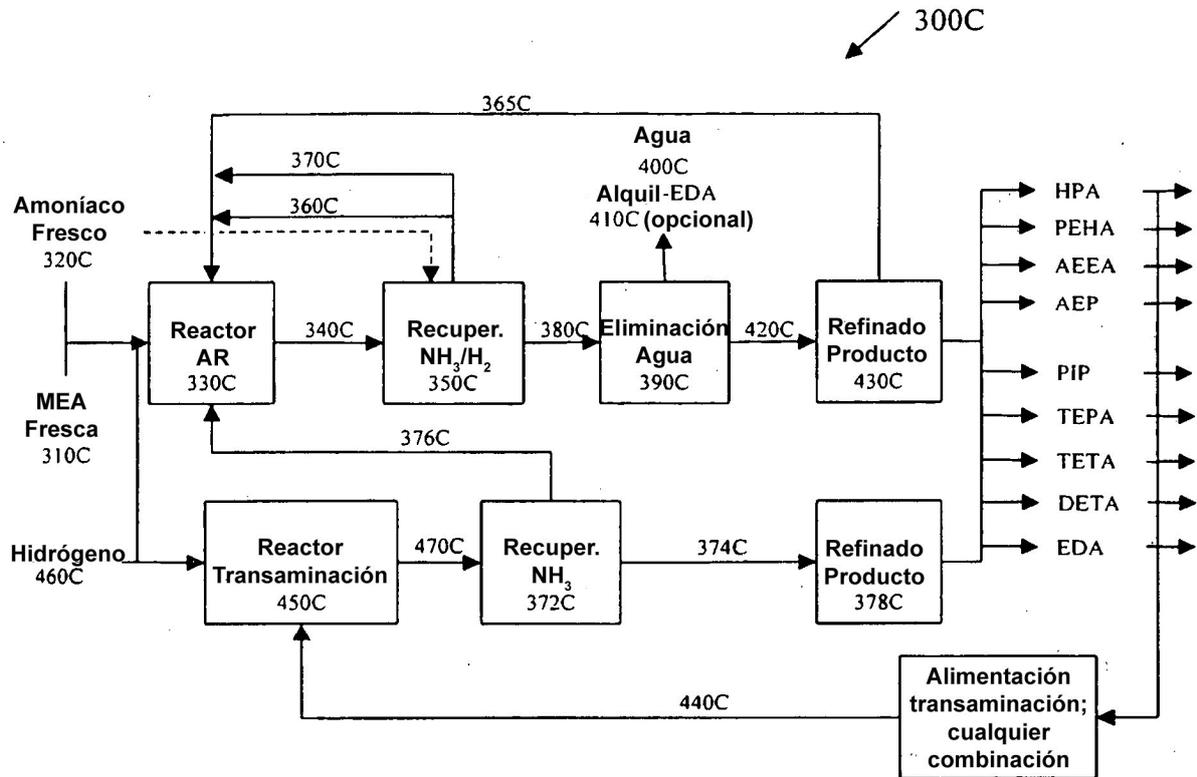


FIG. 2C

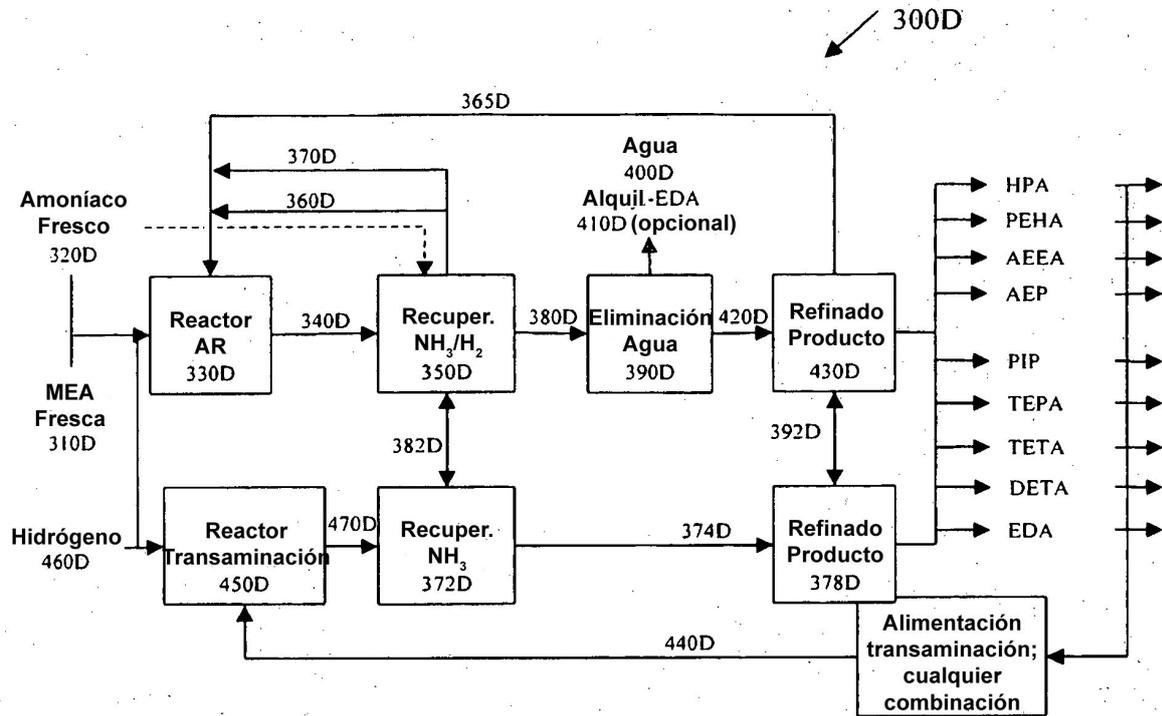


FIG. 2D