

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	477.118	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	24-1-79.	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
2793/78	24 de enero de 1.978	Inglaterra.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C04C	
(54) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR ETILAMINAS		
(71) SOLICITANTE (S)		
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra.		
(72) INVENTOR (ES)		
WILLIAM FEATHERSTONE, ARCHIE NEWTON, GEOFFREY KEITH HOBSON.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.		

Esta invención se relaciona con la separación de aminas, en particular con la separación de etilaminas.

El método convencional para la producción de etilaminas consiste en la reacción de etanol con amoníaco sobre un catalizador de aminación adecuado, por ejemplo, níquel o cobre. El producto obtenido es una mezcla de alcohol sin reaccionar y amoníaco junto con la mono-, di- y tri-etilamina y agua coproducto. Estos componentes del producto de reacción pueden separarse por destilación, destilándose primeramente el amoníaco seguido por la mono-, di- y tri-amina, alcohol y agua. Aunque es relativamente fácil separar el amoníaco en la forma antes indicada, la separación de las mono-, di- y tri-etilaminas y del alcohol y agua da lugar a dificultades como resultado de la formación de un azeótropo y/o proximidad de los puntos de ebullición. Se ha descubierto ahora un método para separar etilaminas que es más eficaz que los métodos hasta el presente utilizados.

De acuerdo con la invención, el método de separación de etilaminas comprende extractar una mezcla a base de dietilamina, trietilamina, etanol, agua y opcionalmente monoetilamina, con agua y un disolvente inmisible en agua, el cual, en función de las condiciones de extracción, es capaz de disolver la trietilamina sustancialmente sola o bien la trietilamina y la dietilamina, pero no la monoetanolamina y etanol; separar una capa de agua y una capa inmisible en agua; y destilar la capa inmisible en agua, estando presentes el etanol y cualquier monoetanolamina en la capa de agua y estando presente la trietilamina en la capa inmisible en agua, quedando situada la dietilamina entre las dos capas; efectuándose la extracción de tal modo que la mayor parte de la dietilamina pase o bien a la capa inmisible en agua o bien a la capa de agua cuando la dietilamina forma un componente sustancial de la mezcla de etilaminas y de manera que la mayor parte de la dietilamina pase a la capa de agua cuando la dietilamina forma un componente

menos significativo de la mezcla de etilaminas.

Opcionalmente, se destila también la capa de agua. En la práctica, la capa de agua se destila en la mayoría de las ocasiones y en especial cuando contiene cantidades significativas de dietilamina. Cuando la capa de agua contiene solamente pequeñas cantidades de mono- y di-etilaminas, se pasa convenientemente a un separador en bruto para la separación de las aminas pero, en aquellos casos en donde no existen o solamente existen pequeñas cantidades de aminas, la capa de agua puede desecharse.

La mezcla a partir de la cual han de separarse las etilaminas es generalmente, pero no necesariamente, el producto obtenido por aminación de etanol con amoníaco, habiendo sido eliminado por destilación cualquier exceso de amoníaco. La mezcla contendrá en esta etapa, las tres aminas y puede utilizarse como tal en el proceso de esta invención. Alternativamente, la monoetilamina puede separarse, por ejemplo mediante destilación, de manera que la mezcla que se somete a la extracción comprenda dietilaminas, trietilaminas, etanol y agua. Según otra variante, la monoetilaminas y una parte significativa de la dietilamina puede separarse de la mezcla preferiblemente de nuevo por destilación y la mezcla que se somete entonces al método según la invención comprende trietilamina, etanol y agua, con una cantidad menos significativa de dietilamina, por ejemplo, 1 a 11 % en peso.

La extracción es efectuada de tal modo que la dietilamina pasa o bien a la fase de agua o bien a la fase no acuosa en el caso de que constituya un componente sustancial de la mezcla a extraer, pero pasa a la fase de agua en el caso de que constituya un componente menos significativo de la mezcla. De este modo, si prácticamente no se ha eliminado dietilamina de las mezclas de etilaminas, por ejemplo el contenido en dietilamina es del orden de 12 a 50 % en peso y constituye un componente sustancial de la mezcla, el proceso de extracción

5 puede realizarse entonces con la elección adecuada de aparatos de mezcla y extracción en (a) una relación relativamente alta de disolvente inmiscible en agua a agua para recuperar la mayor parte de la dietilamina en la fase no acuosa o (b) una relación relativamente baja de disolvente inmiscible en agua a agua para recuperar la mayor parte de la dietilamina en la fase acuosa. La elección entre estas alternativas se lleva a cabo probablemente tomando como base los factores económicos del proceso los cuales pueden variar de una ocasión a otra y de un punto a otro. Cuando la dietilamina constituye un componente menos significativo de la mezcla de etilaminas, como cuando previamente se ha separado parte de la misma, se utiliza una relación relativamente baja de disolvente inmiscible en agua a agua de manera que en la capa de agua permanezca la mayor cantidad posible de la dietilamina.

15 Cuando la dietilamina constituye un componente sustancial de la mezcla a extractar y el modo preferido de operación consiste en recuperar tanto la trietilamina como la mayor parte de la dietilamina en el disolvente inmiscible en agua, este último debe ser capaz de disolver la dietilamina y trietilamina y convenientemente deberá ser capaz de formar un azeótropo con agua y preferiblemente también con el etanol.

20 Consideraciones similares se aplican a la elección del disolvente inmiscible en agua cuando la dietilamina constituye un componente menos significativo de la mezcla, excepto que, idealmente, el disolvente deberá disolver trietilamina más fácilmente que dietilamina. El disolvente inmiscible en agua deberá tener también un punto de ebullición suficientemente alejado del punto de ebullición de la diamina y triamina para que pueda separarse fácilmente de las mismas por destilación. De este modo, puesto que el punto de ebullición de dietilamina es de 55,5°C y el de trietilamina es de 89,6°C, el disolvente inmiscible en agua hierve preferiblemente en la gama de 0 a 45°C, 65 a 80°C o a más de 100°C. Evidentemente, por razones económicas es conveniente separar o purificar el di-

30

solvente, por ejemplo, al tomar una corriente de purga para la destilación no deberá hervir a una temperatura demasiado alta y, por tanto, el disolvente que hierva por encima de 100°C deberá hervir preferiblemente en la gama de 100 a 200°C, más preferiblemente 140 a 170°C, por ejemplo cumeno (punto de ebullición 152°C). Los disolventes que satisfacen estos requerimientos son en general de naturaleza hidrocarbonada y, puesto que es conveniente que sean estables e inertes, los hidrocarburos olefínicos o acetilénicos son menos preferidos que los alcanos o hidrocarburos aromáticos. En el caso de utilizarse un disolvente de bajo punto de ebullición, puede elegirse entonces un alcano, normalmente un alcano de 4 a 6 átomos de carbono, mientras que si el disolvente es de mayor punto de ebullición, entonces puede utilizarse un heptano de elevado punto de ebullición o un alcano superior, cicloalcano o hidrocarburo aromático. La elección del disolvente inmisible en agua entre los anteriormente mencionados vendrá en función, evidentemente, de los auxiliares y equipos disponibles, pero se ha encontrado que el n-butano, p.e. - 0,5°C y n-hexano, p.e. 69°C, constituyen unas buenas elecciones debido a que en virtud de las diferencias de punto de ebullición, se separan fácilmente de las aminas por destilación, formando también azeótropos con agua y etanol lo que facilita la separación de trazas residuales de estos dos compuestos. Como anteriormente se ha mencionado, el cumeno es un disolvente adecuado de elevado punto de ebullición, si bien no forma un azeótropo con agua.

La mezcla de etilaminas puede contactarse con el agua y disolvente inmisible en agua de forma continua, por ejemplo, en etapas múltiples en una columna, o en una sola etapa en un mezclador-decantador, o la extracción puede realizarse discontinuamente. Aunque la mezcla contiene generalmente agua, esta está presente en una cantidad normalmente insuficiente para formar una fase significativa y, por tanto es necesario añadir agua de forma deliberada, siendo preferiblemente tal

la cantidad de agua añadida que proporcione una relación en peso de agua a disolvente inmisible en agua del orden de 0,1:1 a 3:1, más preferiblemente de 0,1:1 a 0,5:1 cuando la dietilamina constituye un componente sustancial de la mezcla de etilaminas, siendo deseable recuperar la trietilamina y la mayor parte de la dietilamina en el disolvente inmisible en agua y más preferiblemente en la gama de 1:1 a 2:2 cuando se desea recuperar la mayor parte de la dietilamina en la fase acuosa. Cuando la dietilamina constituye un componente menos significativo, la relación preferida de agua a disolvente inmisible en agua es del orden de 0,76:1 a 5:1, más preferiblemente de 1:1 a 5:1. La temperatura a la cual tiene lugar el contacto es normalmente de hasta 80°C, convenientemente de 50 a 60°C. Una vez contactada la mezcla con el agua y disolvente inmisible en agua, los componentes de la mezcla se distribuyen entre las dos fases. El agua y etanol y cualquier monoetanolamina permanecen en la fase de agua, mientras que la triamina pasa a la fase disolvente. Como ya se ha descrito, la diamina pasa principalmente a una u otra de las fases en función de las condiciones de extracción.

Las mezclas de etilaminas adecuadas para utilizarse en el método según la invención, contienen normalmente de 5 a 30 % en peso de monoetilamina, 12 a 50 % en peso de dietilamina, 5 a 40 % en peso de trietilamina, 1 a 20 % en peso de etanol y 10 a 80 % en peso de agua. Esta mezcla puede modificarse por separación de prácticamente toda la monoetilamina o separando toda la monoetilamina y prácticamente toda la dietilamina, dejando así una mezcla para la extracción que comprende, normalmente, de 1 a 11 % en peso de dietilamina, 5 a 60 % en peso de trietilamina, 1 a 20 % en peso de etanol y 10 a 90 % en peso de agua.

Las tres modalidades de la invención se describirán ahora utilizando mezclas en las cuales en primer lugar la dietilamina es un componente sustancial (por ejemplo, 12 a 50 % en peso) y (a) la trietilamina y la mayor parte de la dietilamina se extractan en la capa

inmiscible en agua y (b) la mayor parte de la dietilamina se extracta en la fase acuosa y, en segundo lugar, la dietilamina constituye un componente menos significativo (por ejemplo hasta 12 % en peso) respectivamente. En las Figuras 1, 2 y 3 se muestran los diagramas de flujo de las tres modalidades, respectivamente.

Con referencia a la Figura 1, el producto de reacción de la aminación de etanol con amoniaco se alimenta a una columna de destilación A en la cual se separa por cabeza amoniaco y el producto de cola, que comprende mono-, di- y tri-etilamina, etanol y agua (en una relación en peso de 12:33:17:7:31 respectivamente) se pone en contacto, en contracorriente, en una columna de extracción B, con una mezcla de agua y n-butano. El producto de esta columna es de dos fases, una fase acuosa conteniendo monoetilamina y etanol y una fase de n-butano conteniendo di- y tri-etilamina. La fase acuosa se fracciona en la columna de destilación C para producir monoetilamina pura como un destilado de corriente lateral, mientras que la fase de n-butano se destila primeramente en la columna D para separar el n-butano (p.e. - 9,5°C) y trazas de agua como destilado de la di- y tri-etilamina, las cuales se destilan entonces en la columna E para producir dietilamina pura por cabeza y trietilamina pura como corriente lateral de cola respectivamente, separándose como producto de cola los residuos pesados.

Con referencia a la Figura 2, el producto de aminación (que tiene una composición similar al descrito en la Figura 1) se alimenta a una columna de destilación A en la cual se separa amoniaco por cabeza y el producto de cola, que comprende mono-, di- y trietilamina, etanol y agua, se pone en contacto, en contracorriente en la columna de extracción B, con una mezcla de agua y cumeno. El producto de esta columna consiste en dos fases, es decir una fase acuosa que contiene monoetilamina, etanol y la mayor parte de la dietilamina y una fase de cumeno que contiene trietilamina, algo de dietilamina y posiblemente una pe-

queña cantidad de etanol. La fase acuosa se fracciona en la columna C para separar por cabeza monoetilamina y dietilamina, separándose estas aminas entre si a continuación en la columna D. La fase rica en cumeno se destila en la columna E para separar por cabeza trietilamina, dietilamina y posiblemente etanol y estos productos de cabeza se alimentan a la columna F para recuperar el producto de trietilamina como corriente lateral.

Con referencia a la Figura 3, el producto de aminación (que tiene una composición similar al descrito con respecto a la Figura 1) se separa de amoniaco en la columna F y se destila entonces en la columna G para separar el resto de la mono- y di-etilamina como destilado que sale como producto de cola que contiene trietilamina, agua y etanol y también una pequeña cantidad de dietilamina (en una relación en peso de 28:52:12:8 respectivamente). El producto de cola se pone en contacto entonces con n-hexano y con más agua en un mezclador-decantador H del cual se separa una capa de hexano superior contiene trietilamina y pequeñas cantidades de dietilamina, etanol y agua y una capa inferior de agua que contiene la mayor parte del etanol y la mayor parte de la dietilamina. La capa de hexano se destila entonces en una columna de destilación J, separándose trietilamina pura como corriente lateral mientras que el destilado que comprende azeótropos de hexano, etanol y agua junto con algo de dietilamina se devuelve al mezclador-decantador. En ausencia del disolvente inmiscible en agua, la trietilamina misma forma la capa no acuosa, pero en presencia de dietilamina la separación limpia solamente puede conseguirse con dificultad. Además, la trietilamina solamente puede separarse del agua y etanol residuales en la destilación final, utilizando algo de la trietilamina para formar un azeótropo en el agua y etanol que se reciclan. De este modo, y en comparación con el proceso según la invención, la ausencia del disolvente inmiscible en agua implica una mayor pérdida de trietilamina ya que el mayor reciclaje tiende

a aumentar la pérdida de este producto en la capa acuosa del mezclador-decantador.

La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes Ejemplos.

EJEMPLO 1

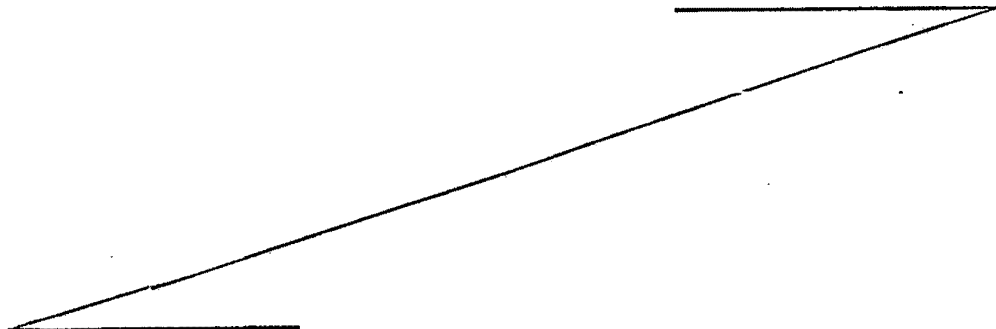
Utilizando un diagrama del proceso, tal y como se muestra en la Figura 2, se separa una mezcla de etilaminas (17 % en peso de monoetilamina, 27 % en peso de dietilamina, 14 % en peso de trietilamina, 7 % en peso de etanol y 35 % en peso de agua, sobre una base libre de amoniaco). El amoniaco se separa en la columna A la cual funciona a una temperatura de cabeza de 42°C y una temperatura de cola de 166°C, bajo una presión de 15,8 Kg/cm<sup>2</sup> relativos. El producto de cola de la columna A se alimenta a un sistema de extracción de 7 etapas con agua adicional, en una relación en peso de agua a mezcla producto de etilaminas a cumeno de 0,75:1:5. La temperatura en la columna extractora B es de 50°C y la presión es la atmosférica. La capa de agua del extractor B contiene aproximadamente 80 % de la dietilamina junto con la mayor parte del etanol y toda la monoetilamina. La monoetilamina y la dietilamina se recuperan por cabeza en la columna de destilación C y a continuación se separan una de la otra en la columna de destilación D. La capa de cumeno del extractor B se destila en la columna E y la di- y tri-etilamina y etanol, se recuperan, libres de cumeno, por cabeza. La trietilamina se separa de la dietilamina y etanol en la columna F, recuperándose como un producto de corriente lateral.

EJEMPLO 2

Emplicando un diagrama del proceso como se muestra en la Figura 3, se separa una mezcla de etilaminas (12 % en peso de monoetilamina, 33 % en peso de dietilamina, 17 % en peso de trietilamina, 7 % en peso de etanol, 31 % en peso de agua). La columna F funciona a una temperatura de cabeza de 42°C y una temperatura de cola de 166°C, bajo una

presión de 15,8 Kg/cm<sup>2</sup> relativos, mientras que en la columna G la temperatura de cabeza es de 45°C, la temperatura de cola es de 80°C y la presión es de 0,14 Kg/cm<sup>2</sup> relativos. El producto de cola de la columna G contiene trietilamina, agua, etanol y 8 % en peso de dietilamina que no se había separado en G. Este producto se alimenta al decantador H con más agua, en una relación en peso de agua a corriente producto de 1:1,7 y con n-hexano, en una relación en peso de n-hexano a corriente producto de 1:1,7. La temperatura en el decantador es de 55°C y la presión es la atmosférica. La capa de agua del decantador contiene una parte principal del etanol y dietilamina junto con una pequeña cantidad de trietilamina (aproximadamente 1 % en peso) y se almacena para su ulterior separación del componente orgánico. La capa de hexano se destila a su vez en la columna J a una temperatura de cabeza de 60°C, una temperatura de cola de 90°C y a presión atmosférica. La trietilamina pura se separa como una corriente lateral a 89°C de la parte inferior de la columna de destilación, mientras que por cabeza se toma un azeótropo de etanol/agua/n-hexano (p.e. 56°C, 12 % en peso de etanol, 3 % en peso de agua, 85 % en peso de n-hexano) y un azeótropo de n-hexano/agua (p.e. 61,6°C, 5,6 % de agua) junto con la dietilamina y exceso de n-hexano. Estas fracciones de cabeza se reciclan de nuevo al decantador.

Descrita suficientemente la naturaleza de invento, como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



- REIVINDICACIONES -

1.- Procedimiento para separar etilaminas, caracterizado porque comprende las etapas de extraer una mezcla constituida por dietilamina, trietilamina, etanol, agua y opcionalmente monoetilamina, con agua y un disolvente inmiscible en agua, el cual, en función de las condiciones de extracción, es capaz de disolver o bien la trietilamina sustancialmente sola o bien la trietilamina y la dietilamina, pero no la monoetilamina y el etanol; Separar una capa de agua y una capa inmiscible en agua; y destilar la capa inmiscible en agua, el etanol y cualquier monoetilamina obtenida en la capa de agua, la trietilamina contenida en la capa inmiscible en agua y la dietilamina distribuida entre las dos capas; efectuándose de tal modo la extracción que la mayor parte de la dietilamina pase o bien a la capa inmiscible en agua o bien a la capa de agua cuando la dietilamina constituye un componente sustancial de la mezcla de etilaminas, y de manera que la mayor parte de la dietilamina pase a la capa de agua cuando la dietilamina constituye un componente menos significativo de la mezcla de etilaminas.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la monoetilamina se separa de la mezcla de etilaminas antes de la extracción con agua y disolvente inmiscible en agua.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la monoetilamina y una parte significativa de la dietilamina se separan de la mezcla de etilaminas antes de la extracción con agua y disolvente inmiscible en agua.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado porque la separación de la monoetilamina o de la dietilamina y una parte significativa de la dietilamina, se efectúa por destilación.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla que se somete a extracción con agua y disolvente inmiscible en agua, contiene de 1 a 11 % en peso

de dietilamina.

5 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la mezcla que se somete a extracción contiene de 12 a 50 % peso de dietilamina y la extracción se efectúa (a) con una relación relativamente alta de disolvente inmiscible en agua a agua, para recuperar la mayor parte de la dietilamina en la fase no acuosa, o bien (b) con una relación relativamente baja de disolvente inmiscible en agua a agua para recuperar la mayor parte de la dietilamina en la fase acuosa.

10 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque cuando la dietilamina constituye un componente menos significativo de la mezcla de etilaminas, la relación en peso de agua a disolvente inmiscible en agua empleada es del orden de 0,76:1 a 5:1.

15 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la relación de agua a disolvente inmiscible en agua es de 1:1 a 5:1.

20 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y 6, caracterizado porque cuando la dietilamina constituye un componente más significativo de la mezcla de etilaminas, la relación en peso de agua a disolvente inmiscible en agua empleada es del orden de 0,1:1 a 3:1.

25 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la relación usada de agua a disolvente inmiscible en agua, cuando se desea recuperar la trietilamina y la mayor parte de la dietilamina en el disolvente inmiscible en agua, es del orden de 0,1:1 a 0,5:1.

30 11.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la relación de agua a disolvente inmiscible en agua, cuando se desea recuperar la mayor parte de la dietilamina en la fase acuosa, es de 1:1 a 2:1.

12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el disolvente inmiscible en agua es uno cuyo punto de ebullición es de 0 a 45°C, o de 65 a 80°C o superior a 100°C.

5 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el disolvente inmiscible en agua tiene un punto de ebullición de 100 a 200°C.

10 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el disolvente inmiscible en agua tiene un punto de ebullición de 140 a 170°C.

15 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el disolvente inmiscible en agua comprende un hidrocarburo.

15 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el disolvente inmiscible en agua comprende un alcano o hidrocarburo aromático.

17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el disolvente inmiscible en agua se elige entre n-butano, n-hexano y cumeno.

20 18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla de etilaminas se pone en contacto con el agua y disolvente inmiscible en agua de forma continua en un proceso de etapas múltiples o de una sola etapa.

25 19.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla de etilaminas se pone en contacto con el agua y disolvente inmiscible en agua a una temperatura de hasta 80°C.

30 20.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los componentes de la capa de agua obtenida en la extracción, se separan por destilación.

129

21.- Procedimiento para separar etilaminas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el dibujo adjunto.

Esta Memoria consta de hojas escritas a máquina por una sola cara.

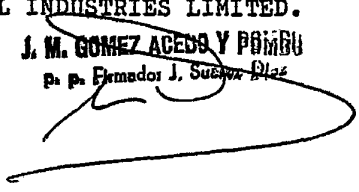
5

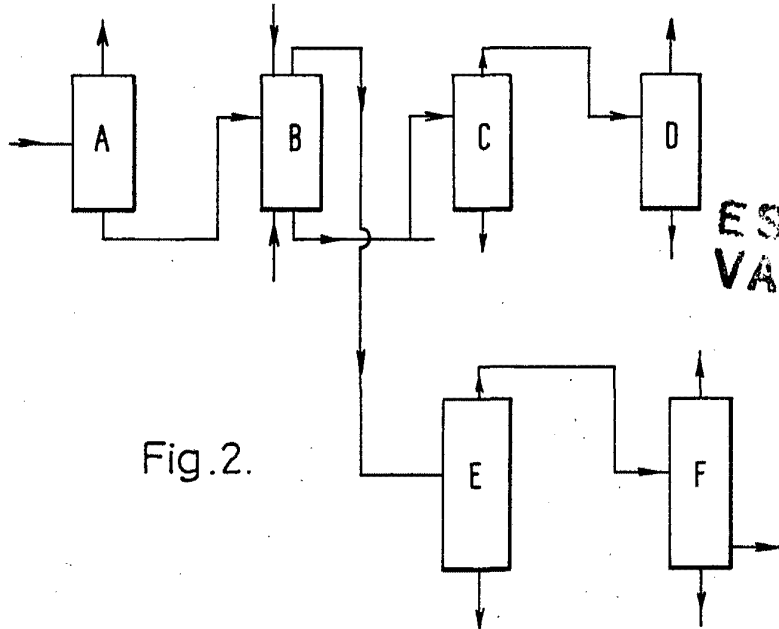
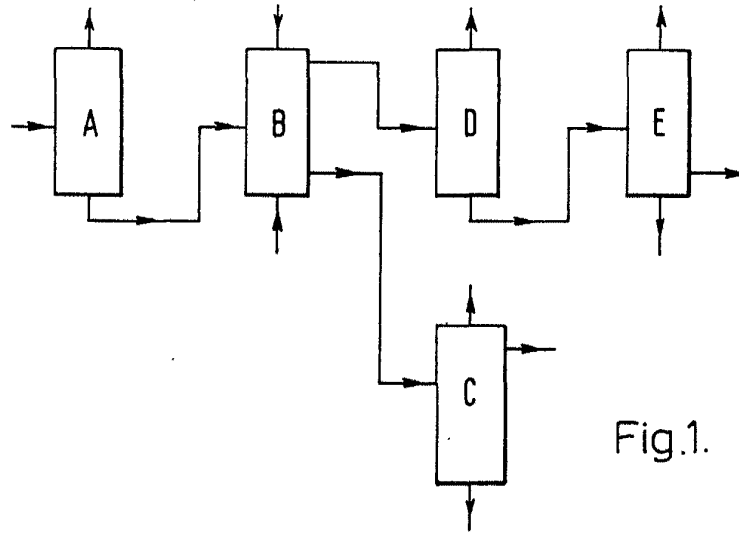
Madrid, - 2 FEB. 1979

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

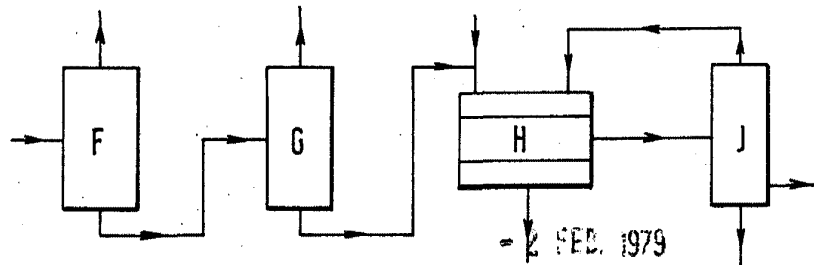
J. M. GOMEZ ACEDO Y POMBU

p. p. Firmador J. Suarez Diaz





ESCALA  
VARIABLE



- 2 FEB. 1979

Madrid  
Fig. 3.