



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 711**

51 Int. Cl.:
B01J 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06753420 .6**

96 Fecha de presentación : **26.04.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1890801**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.02.2008**

54 Título: **Realización escalonada de reacciones exotérmicas bajo participación de carbocationes.**

30 Prioridad: **23.05.2005 AT A 873/2005**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.10.2011

73 Titular/es:
DSM Fine Chemicals Austria Nfg GmbH & Co KG.
St.-Peter-Strasse 25
4021 Linz, AT

72 Inventor/es: **Pöchlauer, Peter;**
Kotthaus, Martina;
Vorbach, Martin;
Deak, Martin;
Zich, Thomas y
Marr, Rolf

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 366 711 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

Realización escalonada de reacciones exotérmicas bajo participación de carbocaciones

5 Reacciones que discurren bajo participación de carbocaciones tales como, por ejemplo, reacciones de Ritter, adiciones electrófilas a alquenos o alquilaciones de Friedel – Crafts, discurren, por norma general, de modo exotérmico y, la mayoría de las veces de forma poco selectiva, siendo elevada la velocidad de la reacción. En el caso de utilizar ácidos fuertes en estas reacciones se producen, además, problemas de corrosión. Por estos motivos, en la realización a gran escala técnica de reacciones de este tipo se manifiestan una serie de inconvenientes. Con el fin de poder controlar el desarrollo del calor de la reacción, estas reacciones se llevan a cabo, en el caso normal, a temperaturas más bajas que las que serían químicamente necesarias o convenientes.

10 Además, con el fin de controlar la reacción, se intenta, garantizar una intensa retromezcladura, pero con lo cual el producto ya formado puede descomponerse de nuevo.

15 La reacción se lleva a cabo en la escala de producción con una mayor lentitud que la que sería posible en virtud de la velocidad de reacción con el fin de dejar que la reacción discurra de forma controlada.

20 Los rendimientos son, la mayoría de las veces, sólo moderados en virtud de la formación de productos secundarios, por otra parte por una conversión no completa.

En última instancia, existe además siempre un elevado potencial de riesgo en virtud de la gran cantidad de eductos muy reactivos así como de productos intermedios.

25 Para evitar problemas técnicos de seguridad en el caso de reacciones fuertemente exotérmicas y para conseguir rendimientos mayores, en la bibliografía se propone llevar a cabo estas reacciones en un microrreactor.

30 Así, por ejemplo el documento WO 01/23328 describe la realización de alquilaciones de Friedel – Crafts de compuestos orgánicos en un microrreactor, consistente en un elemento mezclador y, eventualmente, un tramo de permanencia.

35 Por el documento EP 1 500 649 se conoce llevar a cabo reacciones de enfriamiento brusco in situ tales como, por ejemplo, la reacción de bromuros de arilo con butil – litio para dar compuestos de aril – litio con la subsiguiente reacción con un electrófilo en un microrreactor con una unidad de tiempo de permanencia eventualmente incorporada.

40 También para otros procedimientos se conoce el uso de microrreactores con un tramo de permanencia eventualmente subsiguiente. Ejemplos de ellos son la preparación de dihidropironas (documento WO 02/068403), el acoplamiento de compuestos orgánicos (documento WO 02/00577), la transmisión de grupos alquilideno a compuestos orgánicos (documento WO 02/00576), la disociación homogénea catalizada por ácidos de hidroperóxido de cumol (documento WO 01/30732), etc.

45 En estos procedimientos, toda la reacción se lleva a cabo en el microrreactor, de modo que, por norma general, sólo son adecuadas para ello reacciones muy rápidas. Además de ello, mediante los procedimientos anteriores se alcanzan rendimientos claramente menores que los que serían posibles en teoría. También en relación con el rendimiento y la selectividad, los procedimientos descritos hasta ahora no son satisfactorios.

50 Misión de la presente invención era encontrar un procedimiento que posibilite la realización de reacciones participando carbocaciones en una producción incrementada, un rendimiento y una selectividad incrementados con respecto al estado conocido de la técnica.

55 De manera inesperada, este problema se pudo resolver debido a que la reacción se divide en varias etapas, llevándose a cabo la fase más intensamente exotérmica de la reacción a la máxima temperatura y en el tiempo de permanencia más corto, y llevándose a cabo las siguientes fases menos exotérmicas a temperaturas eventualmente más bajas y tiempos de permanencia más prolongados.

60 Por consiguiente, objeto de la presente invención es un procedimiento mejorado para la preparación de diacetonaacrilamida mediante la reacción de acrilonitrilo con alcohol diacetónico, acetona u óxido de mesitilo en presencia de ácido sulfúrico y subsiguiente hidrólisis, caracterizado porque la fase inicial más intensamente exotérmica de la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 70 a 110°C y un tiempo de permanencia de 5 a 20 segundos en un microrreactor, y las siguientes fases menos exotérmicas se llevan a cabo en dos a varias unidades de tiempo de permanencia con un tiempo de permanencia mayor; en donde el tiempo de permanencia en la primera

unidad de tiempo de permanencia que sigue al microrreactor se encuentra en 1 a 20 minutos, y la temperatura de reacción es de 60 a 100°C, y es igual que la temperatura en el microrreactor o se encuentra de 5 a 30°C por debajo; y en donde el tiempo de permanencia en la segunda unidad de tiempo de permanencia asciende a 1 hasta 10 horas, y la temperatura de reacción es la más baja y se encuentra en 30 a 70°C.

5 Las reacciones se llevan a cabo, conforme a la invención, en varias fases. La primera fase es la fase inicial más intensamente exotérmica.

10 Esta fase se lleva a cabo a elevada temperatura y durante un corto tiempo de permanencia en un microrreactor.

15 En calidad de microrreactores se adecuan en este caso todos los microrreactores habituales tal como se conocen de la bibliografía, por ejemplo de los documentos DE 39 26 466 C2, US 5.534.328, DE 10040100, WO 96/30113, EP 0 688 242, EP 1 031 375, así como publicaciones de la razón social Microtechnik Mainz GmbH, Alemania o de "Microreactors; Wolfgang Ehrfeld, Volker Hessel, Holger Lowe; Wiley-VHC; ISBN 3-527-29590-9; capítulo 3 Micromixers", o también microrreactores adquiribles en el comercio, por ejemplo de las razones sociales Institut für Mikrotechnik, Mainz GmbH, Celular Process Chemistry GmbH o Mikroglass AG.

20 Microrreactores empleados de manera preferida contienen un módulo mezclador y un módulo de intercambio de calor.

25 Los módulos mezcladores utilizados están realizados preferiblemente como mezcladores estáticos que se basan en diferentes principios funcionales. Estos pueden ser, por ejemplo, mezcladores de tipo T, reactores de microchorros, mezcladores de inyección de corrientes parciales, mezcladores de tipo Y o V, mezcladores interdigitales, mezcladores rectangulares, mezcladores de rendija, mezcladores de multilaminación en triángulo, mezcladores de oruga, micromezcladores ciclónicos o combinaciones de los mismos.

Preferiblemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean micromezcladores ciclónicos o mezcladores de tipo T.

30 El módulo mezclador se combina con un módulo de intercambio de calor que contiene de uno a varios microintercambiadores de calor.

35 Microintercambiadores de calor adecuados son, por ejemplo, intercambiadores de calor de corriente cruzada microtécnicos, intercambiadores de calor de corriente cruzada con mezcladura cruzada, intercambiadores de calor en contracorriente apilados, etc.

Preferiblemente, se utilizan intercambiadores de calor de corriente cruzada.

40 Eventualmente, los microrreactores empleados presentan un punto de mezcladura termostizable.

De acuerdo con la invención, los correspondientes eductos de la reacción se mezclan en el microrreactor, siendo breve el tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en el microrreactor en esta fase.

45 En esta fase, la temperatura de la reacción es la más elevada.

El tiempo de permanencia en el microrreactor es de 5 a 20 s y la temperatura de reacción se encuentra en 70 a 110°C, preferiblemente en 75 a 100°C.

50 A continuación de la primera fase de la reacción, la mezcla de reacción se transfiere a una primera unidad de tiempo de permanencia en la que la mezcla de reacción continúa reaccionando en una fase ya menos exotérmica, con lo cual aumentan los rendimientos del producto final deseado.

55 Unidades de tiempo de permanencia adecuadas se conocen, por ejemplo, del documento EP 1 157 738 o EP 1 188 476. Sin embargo, la unidad de tiempo de permanencia puede ser también un simple tramo de tiempo de permanencia, tal como un capilar, un intercambiador de calor tal como, por ejemplo, un intercambiador de calor en espiral, un intercambiador de calor en placas o un reactor de bucle eventualmente termostizable, así como una simple caldera con agitador o una cascada de calderas con agitador. Preferiblemente, se emplea un intercambiador de calor, una caldera con agitador, una cascada de calderas con agitador o un reactor de bucle termostizable.

60 La temperatura de reacción en la unidad de tiempo de permanencia es de 60 a 100°C y el tiempo de permanencia es de 1 – 20 minutos.

A continuación de esta primera unidad de tiempo de permanencia, le sigue además otra y, eventualmente, varias unidades de tiempo de permanencia.

5 De preferencia, solamente le sigue otra unidad de tiempo de permanencia. De manera particularmente preferida, ésta se trata de una caldera con agitador sencilla o una cascada de calderas con agitador.

En esta segunda unidad de tiempo de permanencia tiene lugar acto seguido la subsiguiente reacción posterior, con lo cual se produce un aumento renovado del rendimiento.

10 El tiempo de permanencia en esta unidad es en este caso más prolongado y se encuentra en 1 a 10 horas. La temperatura de reacción en esta unidad es, por el contrario, la más baja y se encuentra en 30 a 70°C.

15 Mediante esta realización escalonada de temperaturas y los tiempos de permanencia escalonados es posible, en particular en la preparación de diacetonaacrilamida, aumentar el rendimiento claramente hasta más de 78% (rendimiento bruto) el cual, en el caso de modos de proceder convencionales, se encuentra en aprox. 61% (rendimiento bruto).

20 Junto al mayor rendimiento alcanzable mediante la realización de la reacción de acuerdo con la invención, la reacción discurre de forma más rápida, selectiva y, con ello, se evita la constitución de un potencial de eductos ricos en energía o de compuestos intermedios.

Ejemplo 1:

25 Uso de un intercambiador de calor en espiral para la primera unidad de tiempo de permanencia:

Una disolución de reacción con una relación molar estequiométrica de acrilonitrilo (AN):alcohol diacetónico (DiAOH):H₂SO₄ = 1,0:1,0:2,4 permaneció durante 12 s a 90°C en el microrreactor (consistente en un módulo mezclador a base de Hastelloy y de un módulo de intercambio de calor), durante 100 s a 90°C en el intercambiador de calor en espiral y durante dos horas a 50°C en la caldera con agitador continua.

30 El rendimiento total de diacetonaacrilamida ascendió al 78% referido a ACN, resultando en los primeros 12 s el 74% y en los siguientes 100 s el 21% y en las restantes 2 h el 5% de la conversión final.

Ejemplos 2-6:

35 La realización tuvo lugar de manera análoga al Ejemplo 1. Eductos, tiempos de permanencia, temperaturas y rendimientos empleados se pueden deducir de la Tabla 1.

Tabla 1

40

AN	DiAOH	H ₂ SO ₄	Microrreactor	Intercambiador de calor en espiral	Caldera con agitador	Rendimiento
1,0	1,0	2,4	12 s/90°C	100 s/90°C	2h/50°C	78%
1,0	1,0	2,2	4 s/95°C	108 s/75°C	2h/55°C	78%
1,0	1,0	2,2	12 s/95°C	100 s/65°C	3h/50°C	76%

AN	Acetona	H ₂ SO ₄	Microrreactor	Intercambiador de calor en espiral	Caldera con agitador	Rendimiento
1,0	2,3	2,53	12 s/80°C	450 s/80°C	4h/50°C	58%

Ejemplo 7:

45 La reacción condujo, con una relación estequiométrica de AN:DiAOH:H₂SO₄ = 1,0:1,0:2,2 y una distribución del tiempo de permanencia a 90°C durante 12 s en el microrreactor, a 65°C durante 960 s en la primera caldera con agitador continua, y a 55°C durante 10800 s en la segunda caldera con agitador continua, a un rendimiento final de 73,5%.

50 Ejemplos 8-10:

La realización tuvo lugar de manera análoga al Ejemplo 7. Eductos, tiempos de permanencia, temperaturas y rendimientos empleados se pueden deducir de la Tabla 2.

ES 2 366 711 T3

AN	DiAOH	H ₂ SO ₄	Microrreactor	1ª caldera con agitador continua	2ª caldera con agitador continua	Rendimiento
1,0	1,0	2,2	12 s/90°C	960 s/70°C	3h/55°C	70,4%
1,0	1,0	2,2	12 s/90°C	960 s/65°C	3h/55°C	73,5%
1,0	1,0	2,2	12 s/85°C	960 s/65°C	3h/55°C	72,1%

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la preparación de diacetonaacrilamida mediante la reacción de acrilonitrilo con alcohol diacetónico, acetona u óxido de mesitilo en presencia de ácido sulfúrico y subsiguiente hidrólisis, caracterizado porque la fase inicial más intensamente exotérmica de la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 70 a 110°C y un tiempo de permanencia de 5 a 20 segundos en un microrreactor, y las siguientes fases menos exotérmicas se llevan a cabo en dos a varias unidades de tiempo de permanencia con un tiempo de permanencia mayor; en donde el tiempo de permanencia en la primera unidad de tiempo de permanencia que sigue al microrreactor se encuentra en 1 a 20 minutos, y la temperatura de reacción es de 60 a 100°C, y es igual que la temperatura en el microrreactor o se encuentra de 5 a 30°C por debajo; y

10 En donde el tiempo de permanencia en la segunda unidad de tiempo de permanencia asciende a 1 hasta 10 horas, y la temperatura de reacción es la más baja y se encuentra en 30 a 70°C.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la fase inicial se emplean microrreactores que presentan un módulo mezclador de mezcladores de tipo T, reactores de microchorros, mezcladores de inyección de corrientes parciales, mezcladores de tipo Y o V, mezcladores interdigitales, mezcladores rectangulares, mezcladores de rendija, mezcladores de multilaminación en triángulo, mezcladores de oruga, micromezcladores ciclónicos o combinaciones de los mismos, y un módulo intercambiador de calor que presenta uno a varios microintercambiadores de calor del grupo de los intercambiadores de calor de corriente cruzada microtécnicos, intercambiadores de calor de corriente cruzada con mezcla cruzada, intercambiadores de calor en contracorriente apilados.

20 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque a continuación del microrreactor se encuentra una primera unidad de tiempo de permanencia consistente en un capilar, un intercambiador de calor, un reactor de bucle eventualmente termostatzable, un caldera con agitador o una cascada de calderas con agitador.

25 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como segunda unidad de tiempo de permanencia se utiliza una caldera con agitador o una cascada de calderas con agitador.

30