

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 838**

51 Int. Cl.:  
**C07D 201/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **00975912 .7**  
96 Fecha de presentación: **25.10.2000**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1246798**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.10.2002**

54 Título: **Procedimiento para la producción de N-metilpirrolidona usando gamma-butirolactona y metilaminas mixtas como materias primas**

30 Prioridad:  
**27.10.1999 BE 9900702**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.03.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen**  
**DE**

72 Inventor/es:  
**BERTOLA, Aldo;**  
**CASSARINO, Salvatore y**  
**RAUCQ, Philippe**

74 Agente/Representante:  
**Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 376 838 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de N-metilpirrolidona usando gamma-butirolactona y metilaminas mixtas como materias primas

5 La presente invención se refiere a la producción de N-metilpirrolidona (NMP). En particular, se refiere al uso de gamma-butirolactona (GBL) y metilaminas mixtas como materias primas, de tal modo que el producto se obtenga mediante un procedimiento continuo con pureza y rendimientos óptimos.

Se sabe de la técnica anterior que existen varios procedimientos para la síntesis de N-metilpirrolidona, usando GBL y una metilamina, monometilamina (MMA), como materias primas.

10 En J. Am. Chem. Soc., marzo de 1949, pág. 897, Elvain y Voza describieron una estrategia sintética destinada a la producción de NMP con GBL y MMA como materias primas que explotaba un procedimiento discontinuo, y con una cantidad doble de la última en comparación con su valor estequiométrico. Después de 4 horas de reacción a 280°C, se recuperaba NMP mediante destilación con un rendimiento de 90-93%. En 1936 Spath y Lunder (Berichte 69, pág. 2727) describieron un procedimiento similar en el que un gran exceso de metilamina (4 moles por mol de GBL) se alimentaba a un reactor discontinuo, con una conversión de aproximadamente 90% después de 3 horas.

15 JP-A-72/018751 divulga un procedimiento discontinuo para la preparación de NMP al calentar GBL con DMA y TMA. La temperatura de reacción es 230-300°C. El tiempo de reacción está en el intervalo de alrededor de 0 a 5 horas. Después de la terminación de la reacción, la separación de NMP puede realizarse al someter la mezcla de reacción a destilación fraccionada.

20 La purificación del producto de NMP implicaba procedimientos de disolución complejos, para ser llevados a cabo en el éter procedente del efluente de la reacción y las destilaciones consiguientes. En varias patentes (JD 7 221 420; JP 740025,G; JP 7 420 585; JP 7 642 107), Mitsubishi Chemical Industries Co. Ltd. de Japón describieron procedimientos continuos para la síntesis de NMP usando GBL y MMA como materias primas. Estos se caracterizan por reacciones con altas relaciones molares entre agua y GBL (que varían típicamente entre 3 y 4 moles de agua para cada mol de GBL) y por la presencia de grandes cantidades de MMA (típicamente con relaciones molares que varían entre 1,4 y 3 moles de MMA por mol de GBL). JP-A-01/190 667 enseña la preparación de NMP a 240-265°C al hacer reaccionar GBL con MMA, aislando los subproductos DMA y TMA de la mezcla de reacción obtenida y haciendo recircular estos subproductos al sistema de reacción.

30 Los procedimientos diseñados por Mitsubishi resultan ser poco ventajosos en cuanto a los altos costes implicados en la separación de MMA sin reaccionar y su recuperación y en la separación del agua enviada a la reacción a la que se suma el agua de síntesis (un mol de agua para cada mol de GBL que reacciona) .

35 Para evitar las desventajas asociadas con la reacción discontinua en presencia de MMA y agua en exceso, se han propuesto metodologías alternativas y estas se basan en el empleo de catalizadores. En la Patente Alemana nº 2.159.858 propiedad de Mobil Oil, se describe una síntesis con GBL, MMA en presencia de zeolitas tipo 13X. En la Patente Alemana 4.203.527 propiedad de AKZO, se describe una síntesis que implica GBL, MMA y vapor de agua en fase gaseosa y a una temperatura de 275°C, sobre una zeolita tipo NaX.

Los procedimientos anteriores no eran satisfactorios al aplicarse industrialmente, ya que el empleo de un catalizador sometido a regeneraciones es desventajoso en cuanto al equilibrio económico del procedimiento en comparación con procedimientos no catalíticos.

40 En WO-A-99/52867, el mismo Solicitante divulga un procedimiento para la producción de N-metilpirrolidona al hacer reaccionar de modo continuo un ligero exceso de monometilamina pura con gamma-butirolactona bajo presión y sin catalizador al usar un reactor trifásico conectado en serie.

45 El objetivo de la presente invención es el de proponer un procedimiento que tenga lugar de un modo continuo en el que no se empleen catalizadores y donde los materiales de alimentación sean, además de GBL, una mezcla de metilaminas, de acuerdo con las reivindicaciones siguientes. Las características anteriores dan lugar a la producción de NMP con bajos costes de inversión, usando materias primas más baratas y consumos inferiores de servicios, en comparación con las tecnologías de la técnica previa.

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

50 Según se muestra en la técnica, el amoníaco y el metanol, que reaccionan sobre un catalizador de aminación, producen una mezcla de mono-, di- y trimetilaminas (MMA, DMA, TMA). La separación de las metilaminas implica una secuencia compleja de 4 a 5 fraccionadores que requiere una inversión significativa y altos consumos de energía. El diseño de una planta de metilamina puede dirigirse hacia la producción de una sola metilamina al reciclar

al reactor de aminación las metilaminas no deseadas restantes. Sin embargo, esta práctica requiere inversiones adicionales y consumos de energía más intensivos. Debido a las restricciones anteriores, un productor de NMP que use GBL y MMA como materiales de alimentación produciría MMA sólo en el caso de que pueda eliminar económicamente los coproductos DMA y TMA.

- 5 La principal innovación del procedimiento de esta invención es la posibilidad de usar mezclas de metilaminas en lugar de MMA en la producción de NMP, haciendo posible establecer una conexión directa entre una planta para NMP y una planta de metilaminas de un diseño más barato.

La síntesis de NMP a partir de GBL y aminas mixtas sigue básicamente los mismos principios que la síntesis a partir de GBL y MMA.

- 10 Mientras que un mol de GBL que reacciona con un mol de MMA forma un mol de NMP y un mol de agua, la reacción de un mol de GBL con un mol de DMA o con un mol de TMA forma, además de un mol de NMP, respectivamente, uno o dos moles de metanol.

- 15 Por consiguiente, el producto de la reacción contendrá, además de NMP, aminas no convertidas, agua, metanol, más subproductos ligeros y pesados. El metanol y las aminas no convertidas, separadamente del efluente de reacción, se reciclarán al reactor de aminación, donde, en presencia de amoníaco y de metanol adicional, se convertirán en metilaminas mixtas.

La producción de NMP a partir de GBL y metilaminas mixtas en el procedimiento de esta invención se caracteriza porque la síntesis se lleva a cabo mediante un procedimiento no catalítico continuo en fase líquida, a través de diferentes etapas de reacción, preferiblemente, pero no limitadas a, tres conectadas en serie.

- 20 De acuerdo con la presente invención, tres etapas de la reacción que conducen a la producción de NMP se caracterizan por lo que sigue:

I etapa de reacción

- |    |                                    |                       |
|----|------------------------------------|-----------------------|
|    | Relación molar aminas:GBL =        | entre 1,05 y 1,5      |
|    | Temperatura (salida del reactor) = | entre 150 y 220°C     |
| 25 | Tiempo de permanencia =            | entre 10 y 40 minutos |

II etapa de reacción

- |                         |                   |
|-------------------------|-------------------|
| Temperatura =           | entre 220 y 270°C |
| Tiempo de permanencia = | entre 1 y 3 horas |

III etapa de reacción

- |    |                         |                       |
|----|-------------------------|-----------------------|
| 30 | Temperatura =           | entre 250 y 310°C     |
|    | Tiempo de permanencia = | entre 0,5 y 2,0 horas |

En los tres reactores la presión varía entre 40 y 100 bar, a fin de mantener los reaccionantes en fase líquida.

Todos los reactores son de tipo adiabático y preferiblemente de conformación tubular.

- 35 Reactores adecuados también son recipientes subdivididos en compartimentos por medio de tabiques de separación que evitan que los productos se mezclan de nuevo a medida que avanza la reacción.

En el primer reactor, la GBL reacciona exotérmicamente con las aminas para proporcionar la producción de hidroxibutiramida (NMH). En el siguiente reactor, la reacción de ciclación de NMH se activa con formación de agua, metanol y NMP.

En la etapa final, la reacción de formación de NMP marcha hacia la terminación a alta temperatura.

- 40 La sucesión de las etapas de reacción subsiguientes según se describen en el presente procedimiento conduce a

una reducción en los contenidos de GBL y NMH en los efluentes de reacción, que es una condición necesaria para producir NMP de alta pureza (99,5% de peso mínimo).

La GBL, cuyo punto de ebullición está muy cerca del de la NMP (202°C), no se separaría de la NMP mediante destilación.

- 5 Durante la destilación, la NMH tendería a agotarse de nuevo dando MMA y GBL que contaminarían el producto debido a que no son separables.

#### DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO

- 10 Las características del procedimiento de esta invención serán más fácilmente evidentes a partir de la siguiente descripción de las realizaciones preferidas de la invención con referencia a los dibujos adjuntos en los que se muestran los esquemas del procedimiento. En los dibujos:

La FIG. 1 muestra una representación esquemática de un procedimiento objeto de esta invención para producir NMP a partir de GBL y metilaminas mixtas.

La FIG. 2 muestra una representación esquemática de un procedimiento para producir metilaminas mixtas integrado con el procedimiento para NMP objeto de esta invención.

- 15 Con referencia a la Fig. 1, las aminas mixtas (conducto 1) se mezclan con agua (conducto 2) y con GBL (conducto 3) en un mezclador 4 estático con una relación molar de alrededor de 1,2:1 entre metilaminas y GBL.

La mezcladura activa la reacción de adición con formación de NMH.

Esta reacción es exotérmica y una vez que llega hasta la terminación toma la temperatura de la masa hasta alrededor de 190°C.

- 20 Las reacciones de adición llegan hasta la terminación en el reactor 5 en menos de alrededor de 20 minutos.

La corriente líquida procedente del reactor (conducto 6) se calienta adicionalmente en el cambiador 7, por medio de aceite caliente, y su temperatura se eleva hasta 250°C.

Después del precalentamiento, el líquido (conducto 8) alimenta los reactores 9 donde la NMH empieza a ciclarse, mientras se forman al mismo tiempo agua y metanol.

- 25 El tiempo de permanencia en el reactor 9 es aproximadamente 2 h.

El reactor es de tipo tubular, de otro modo es un recipiente subdividido en compartimentos mediante tabiques de separación que tienen la función de evitar que los productos de reacción se mezclen de nuevo.

- 30 Los efluentes procedentes del reactor 9 (conducto 10) alimentan el calentador 11 donde que la temperatura se eleva hasta 280°C mediante intercambio térmico con aceite caliente. Después del precalentamiento, el líquido (conducto 12) alimenta el reactor 13 en el que la conversión de NMH en NMP llega hasta la terminación con aproximadamente 1,5 h de tiempo de permanencia. A través de la válvula 15, la presión del efluente se reduce produciendo una fase líquida en el separador 16 (conducto 17) y una fase de vapor (conducto 18) que alimentan ambas la columna 19 de fraccionación donde las metilaminas no convertidas y el metanol se separan en la corriente superior y se reciclan al reactor de aminación en la planta de metilamina (conducto 100).

- 35 El producto de fondo de la columna 19 alimenta (conducto 20) la columna 21 subsiguiente, en la que el agua de reacción de la parte superior se separa (conducto 22) mientras que además se obtienen los subproductos orgánicos ligeros (conducto 23).

- 40 El producto de fondo en la columna 21 alimenta (conducto 24) la columna 25 de fraccionación en la que se eliminan los subproductos pesados del fondo (conducto 26) mientras que en la parte superior (conducto 27) se separa NMP purificada.

Después del análisis por GC, la NMP resulta ser no menos pura de 99,5% en peso, con un contenido de agua menor de 0,05% en peso.

La FIG. 2 muestra una representación esquemática de un procedimiento para producir metilaminas mixtas integrado con el procedimiento para NMP objetivo de esta invención.

## ES 2 376 838 T3

Las aminas no convertidas y la corriente de metanol procedentes de la planta de NMP (conducto 100) conjuntamente forman amoníaco (conducto 101), forman metanol (conducto 102) y una corriente de reciclado rica en amoníaco (conducto 116).

5 La mezcla (conducto 104) después del precalentamiento (105) fluye (conducto 106) hasta el reactor 107 de aminación. El efluente del reactor (conducto 108) precalienta la alimentación del reactor en 105 y, después del precalentador, (conducto 109) se condensa en el enfriador 110.

El condensado fluye (conducto 111) al separador 112, donde se separan gases que contienen monóxido de carbono e hidrógeno (conducto 113).

10 El condensado fluye (conducto 114) hacia la columna 115 que separa en la parte superior (conducto 116) una corriente de amoníaco/trimetilamina, que se recicla (conducto 116). Los residuos del fondo de la columna 115 fluyen (conducto 117) hacia la columna 118 que separa en el fondo agua que ha de eliminarse (conducto 119) y en la parte superior una corriente de metilaminas mixtas que fluye hacia la planta de NMP (conducto 1).

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la producción de N-metilpirrolidona obtenida mediante la reacción de gamma-butirolactona y metilaminas mixtas, que consisten en una mezcla de mono-, di- y trimetilamina o cualquier combinación de las susodichas metilaminas, en el que la síntesis se lleva a cabo mediante un procedimiento no catalítico continuo en fase líquida, a través de etapas de reacción conectadas en serie, caracterizado por el hecho de que las metilaminas no convertidas y metanol, recuperados del efluente de la síntesis de N-metilpirrolidona, se reciclan al reactor de aminación donde, en presencia de amoníaco y de metanol adicional, se convierten en metilaminas mixtas.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque las etapas de reacción son tres con las siguientes características:
- 10 a) la primera etapa de la reacción funciona a una temperatura que varía entre 150°C y 220°C a la salida del reactor, con un tiempo de permanencia que varía entre 10 y 40 minutos;
- b) la segunda etapa de la reacción funciona a una temperatura que varía entre 220°C y 270°C a la entrada del reactor, con un tiempo de permanencia que varía entre 1 y 3 h;
- 15 c) la tercera etapa de la reacción funciona a una temperatura que varía entre 250°C y 310°C a la entrada del reactor, con un tiempo de permanencia que varía entre 0,5 y 2 h.
3. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la primera etapa de la reacción funciona a una temperatura que varía entre 170°C y 200°C a la salida del reactor.
4. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la primera etapa de la reacción funciona con un tiempo de permanencia que varía entre 15 y 25 minutos.
- 20 5. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en la segunda etapa de la reacción el tiempo de permanencia varía entre 1,5 y 2,5 h.
6. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en la tercera etapa de la reacción el tiempo de permanencia varía entre 1,0 y 1,5 horas.
- 25 7. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en el sistema de reacción la relación molar entre metilaminas mixtas y gamma-butirolactona varía entre 1,05 y 1,5.
8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque en el sistema de reacción la relación molar entre metilaminas mixtas y gamma-butirolactona varía entre 1,1 y 1,3.
9. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2, 3 y 7, caracterizado porque los reaccionantes se mantienen en fase líquida al hacer funcionar el sistema a una presión que varía entre 40 y 100 bar.
- 30 10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque el sistema de reacción se hace funcionar a una presión que varía entre 60 y 80 bar.
- 35 11. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los reactores de cada una de las etapas de reacción consisten en recipientes caracterizados por la presencia de tabiques con la función de crear un flujo de reaccionante tipo pistón a través de compartimentos de reacción separados que evitan que los productos se remezclan.
12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que los reactores de cada una de las etapas de reacción consisten en recipientes caracterizados por ser de tipo tubular.

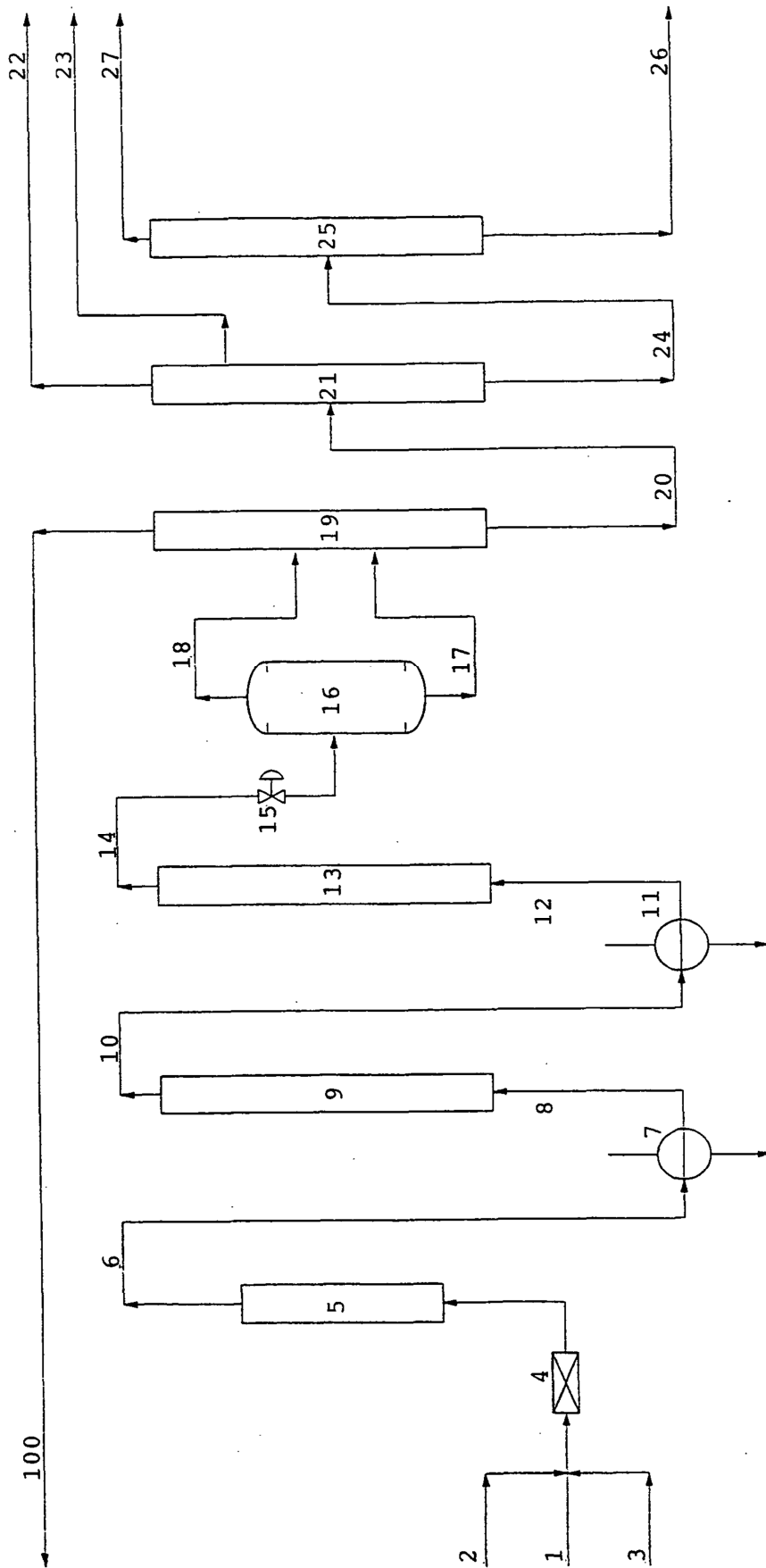


FIG. 1

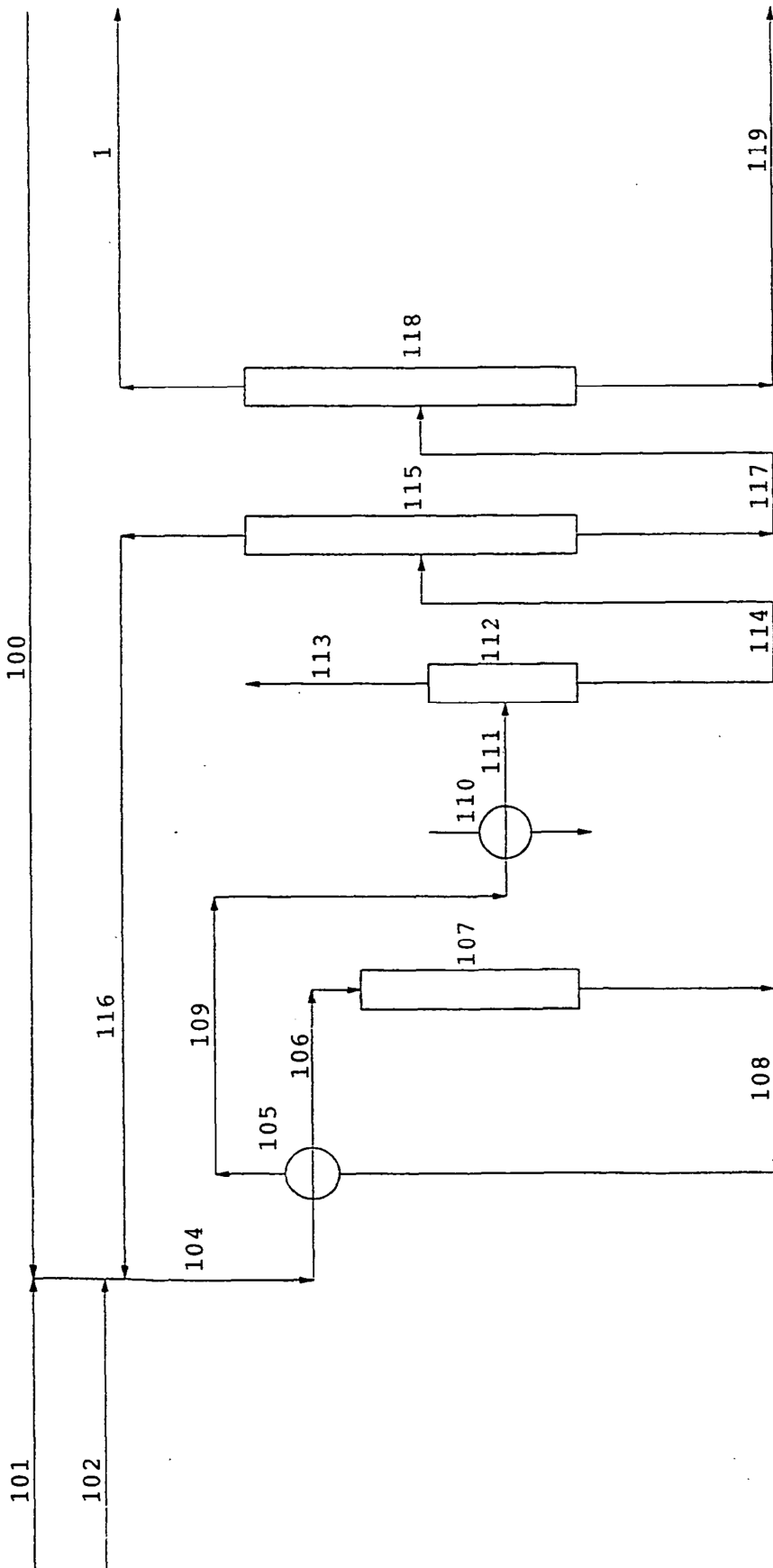


FIG. 2