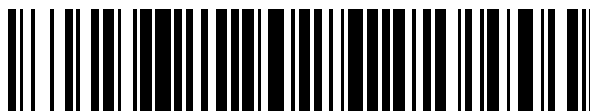


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 275**

51 Int. Cl.:
C07C 253/22 (2006.01)
C07C 209/48 (2006.01)
C07C 68/00 (2006.01)
C07C 255/03 (2006.01)
C07C 255/07 (2006.01)
C07C 211/03 (2006.01)
C07C 211/21 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08805814 .4**
96 Fecha de presentación: **20.05.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2162428**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.03.2010**

54 Título: **Procedimiento de coproducción de carbonatos no cíclicos y de nitrilos y/o de aminas grasas**

30 Prioridad:
22.05.2007 FR 0755185

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.07.2012

73 Titular/es:
**ARKEMA FRANCE
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES
92700 COLOMBES, FR**

72 Inventor/es:
**DUBOIS, Jean-Luc y
GILLET, Jean-Philippe**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 385 275 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

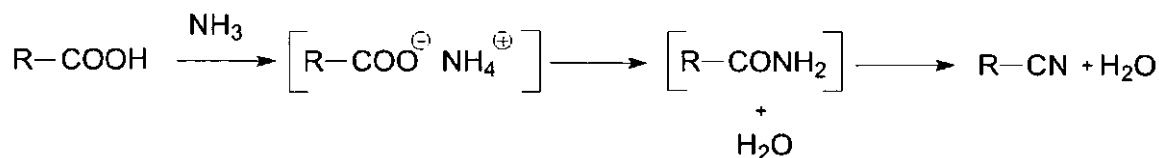
Procedimiento de coproducción de carbonatos no cíclicos y de nitrilos y/o de aminas grasas

La invención tiene como objeto un procedimiento conjugado de síntesis, por un lado, de nitrilos y/o de aminas grasas y, por otro lado, de carbonatos de monoalcoholes, a partir de ésteres grasos procedentes de aceites naturales.

5 La evolución actual en materia medioambiental conduce, en los campos de la energía y de la química, a priorizar la explotación de materias primas naturales que proceden de una fuente renovable. Estas restricciones medioambientales establecen igualmente que hay que evitar el transporte y almacenamiento de materias primas peligrosas.

10 Un ejemplo de procedimiento industrial que utiliza un ácido graso como materia prima es el de la fabricación de nitrilos y/o de aminas grasas a partir de ácidos grasos extraídos de aceites vegetales o animales. Este procedimiento se describe en la enciclopedia Kirk-Othmer Vol 2, 4ª edición, página 411. La amina grasa se obtiene en varias etapas. La primera etapa consiste en una metanolisis o una hidrólisis de un aceite vegetal o de una grasa animal que producen, respectivamente, el éster metílico de un ácido graso o un ácido graso. El éster metílico del ácido graso puede después ser hidrolizado para formar el ácido graso. A continuación, el ácido graso se transforma en nitrilo mediante reacción con el amoníaco, y finalmente en amina mediante hidrogenación del nitrilo así obtenido.

15 La preparación de las aminas grasas a partir de los ácidos grasos por medio de un nitrilo data de los años 40. El esquema de reacción de la síntesis de los nitrilos puede resumirse de la manera siguiente.



20 Existen 2 tipos de procedimiento basados en este esquema de reacción: un procedimiento por lotes en fase líquida, practicado por la compañía CECA, y un procedimiento continuo en fase vapor.

25 En el procedimiento por lotes, se carga el ácido graso o una mezcla de ácidos grasos con un catalizador que es, generalmente, un óxido metálico y, lo más frecuentemente, el óxido de zinc. El medio de reacción se lleva hasta aproximadamente 150°C bajo agitación, y después se empieza a introducir el amoníaco gaseoso. En un primer tiempo, se forma una sal de amonio o jabón de amonio. La temperatura del medio de reacción se lleva entonces hasta aproximadamente de 250°C-300°C, siempre con introducción de amoníaco. La sal de amonio se transforma en amida con liberación de una primera molécula de agua. Después, en un segundo momento y con la ayuda del catalizador, la amida se transforma en nitrilo con formación de una segunda molécula de agua. Esta agua formada se elimina de forma continua del reactor arrastrando el amoníaco que no ha reaccionado y algunas de las cadenas grasas entre las más ligeras. El paso por un deflegmador devuelve los compuestos grasos hacia el medio de reacción, mientras que las aguas amoniacaes son enviadas hacia un sistema de recuperación del amoníaco, que puede ser reciclado. La reacción se termina cuando no hay más funciones ácidas y el contenido en amida es conforme a las especificaciones.

30 En el procedimiento continuo, la reacción tiene lugar en fase vapor a niveles de temperaturas elevadas y, generalmente, sobre un lecho fijo de alúmina, dopada o no.

35 La ventaja del procedimiento por lotes es que lleva a unos nitrilos más puros debido a que son generalmente destilados, lo que no se da en el caso de un procedimiento continuo. Por el contrario, el procedimiento en continuo es más ventajoso cuando se trata de nitrilos de cadenas grasas insaturadas o poli-insaturadas que son térmicamente más sensibles que los compuestos de cadenas grasas saturadas. En efecto, en este procedimiento, el tiempo de estancia es breve y el índice de yodo, que indica el número de insaturaciones, está mejor conservado.

40 La etapa de síntesis de las aminas grasas consiste en una hidrogenación clásica de los nitrilos grasos. Los catalizadores son numerosos, pero preferiblemente se utiliza el níquel de Raney o el cobalto de Raney. A fin de favorecer la formación de la amina primaria, se trabaja con una presión parcial de amoníaco, mientras que en el caso en el que se desearía obtener una amina secundaria no se pone ninguna presión parcial de amoníaco, y se elimina, si es posible, el amoníaco formado durante la reacción.

45 Numerosas solicitudes de patente describen las condiciones para realizar la síntesis de nitrilos de ácidos grasos o de aminas grasas a partir de ácidos grasos o de ésteres de ácidos grasos. Se puede citar, por ejemplo, el documento JP 2000-16977 que describe la síntesis de nitrilos a partir de ácidos grasos utilizando una catálisis con el óxido de niobio a una temperatura de 260°C en el caso del ácido esteárico. El documento JP 2000-7637 describe la síntesis de nitrilos a partir de ésteres metílicos de ácidos grasos lineales o ramificados, insaturados o no, que tienen de 6 a 22 átomos de carbono, y de amoníaco, a una temperatura que va de 180°C a 350°C, en presencia de un

5 catalizador de tipo óxido de niobio. La patente US 6,005,134 describe un procedimiento de síntesis de nitrilos alifáticos a partir de ácidos carboxílicos de C₆-C₂₂, de alquilésteres de ácidos carboxílicos de C₆-C₂₂ o a partir de triglicéridos, siendo la reacción con el amoniaco realizada en presencia de un catalizador que comprende al menos titanio. Los resultados obtenidos indican, sin embargo, unos rendimientos inferiores partiendo de ésteres o de triglicéridos, en comparación con los ácidos. En la patente JP 10-195035, una catálisis con óxido de circonio dopado con hierro conduce a unos rendimientos excelentes de nitrilo, pero los autores mencionan la presencia de aminas ligeras relacionadas con la formación de metanol en el caso de los ésteres metílicos.

10 El procedimiento de síntesis de los nitrilos y/o aminas grasas, realizado de manera industrial a partir de ácidos grasos desde hace varios decenios es generalmente satisfactorio. Sin embargo, presenta un cierto número de inconvenientes. El principal inconveniente es que su aplicación está, en la práctica, condicionada por el acceso a una materia prima específica, el amoniaco en particular, que necesita unas precauciones de almacenamiento y de utilización costosas.

15 Cuando se utiliza un éster metílico de ácido graso como fuente de ácido graso para el procedimiento de síntesis de los nitrilos y/o de las aminas grasas, el procedimiento produce unos sub-productos que hay que valorizar separadamente, en particular del metanol durante la etapa de hidrólisis del éster. Este metanol está generalmente tratado para ser reciclado a fin de efectuar la etapa de metanolisis de un aceite natural que conduce al éster metílico de ácido graso.

Existen varias vías conocidas de síntesis del carbonato de mono-alcoholes, tales como el dimetilcarbonato de fórmula CH₃O-CO-OCH₃ (DMC) o el dietilcarbonato (C₂H₅O-CO-OC₂H₅).

20 Los procedimientos industriales más antiguos utilizan el fosgeno como materia prima que reacciona con el alcohol en un medio concentrado de sosa en dos etapas sucesivas, la formación, en primer lugar, de un clorocarbonato y después del carbonato neutro. Estos procedimientos presentan unos problemas de seguridad debido a la alta toxicidad del fosgeno, así como de los desechos formados durante el proceso.

25 Los sectores industriales se han girado entonces hacia procedimientos de carbonilación oxidante o unos procedimientos de transesterificación del carbonato de etileno.

Los procedimientos de carbonilación oxidante con el par oxidante CO + O₂ se han desarrollado o bien en fase líquida o bien en fase gaseosa. Para la fase líquida, se puede citar el procedimiento Enichem, patentes EP 534 545 y US 5,210,269, llevado a cabo en dos etapas en presencia de cloruro de cobre como catalizador. Para la fase gaseosa, se puede citar el procedimiento UBE, patente US 5,885,917, que utiliza NO como principio activo con un catalizador de paladio, procedimiento que comprende dos etapas con el nitrilo de metilo como producto intermedio.

30 Los dialquilcarbonatos pueden también ser preparados mediante transesterificación de los carbonatos de alquileo con el alcohol correspondiente. Numerosas compañías han trabajado este tipo de reacción. Se pueden citar las patentes US 3,642,858 y US 3,803,201 de la compañía Dow, que describen un procedimiento de transesterificación de carbonatos de alquileo con unos compuestos hidroxilos no terciarios en presencia de catalizadores alcalinos. La compañía Bayer, por su parte, ha desarrollado un procedimiento similar utilizando un catalizador con talio (patente US 4,307,032). Texaco propone unos catalizadores solubles a base de sales de circonio, titanio y/o estaño (patente US 4,661,609) o a base de compuestos trivalentes azufre o selenio (patente US 4,734,518). Finalmente, más recientemente, la compañía Nippon Shokubai describe el uso de catalizadores soportados de óxidos de tierras raras (US 5,430,170).

40 En la solicitud WO 2004/091778, Mitsubischi describe una síntesis de dialquilcarbonatos que utilizan CO₂ supercrítico y un catalizador sólido ácido heterógeno, para hacer reaccionar el CO₂ sobre la acetona dimetilacetal.

Entre los métodos de síntesis de los dialquilcarbonatos se encuentran las reacciones de la urea sobre los monoalcoholes.

45 Las reacciones de carbonación que utilizan urea ya se han descrito para unos monoalcoholes, por ejemplo por "Shaikh y Sivaram, Organic Carbonates, Chem rev. 1996, 96, 951", "Bail *et al.*, Synthesis of carbonates and polycarbonates by reaction with urea with hydroxy compounds, Mol. Chem. 1984, vol. 1, p. 95-108".

50 M. Wang, *et al.* en "Catalysis Communication 7 (2006) 6-10", describen la síntesis de dimetilcarbonato a partir de metanol y de urea sobre unos sólidos básicos. Esta reacción comprende dos etapas con la formación intermedia del metilcarbamato, transformado él mismo en dimetilcarbonato. Desafortunadamente, si la primera etapa permite la obtención de buenos resultados, la segunda es mucho más delicada, con unas reacciones secundarias, y en este caso las selectividades de la reacción global siguen bajas.

55 En la patente US 5,902,894, Catalytic Distillation Technologies, se describe un procedimiento de síntesis del DMC que utiliza unos disolventes orgánicos con alto punto de ebullición y donantes de electrón; por ejemplo, el dimetiléter del trietilenglicol, asociado a un catalizador con estaño, permitía obtener buenos rendimientos y buenas selectividades en DMC practicando una extracción por destilación en continuo del DMC formado. De manera

análoga, Exxon, en la solicitud de patente WO 95/17369, minimiza la formación de subproductos mediante una destilación extractiva del dialquilcarbonato.

Finalmente, más recientemente, la solicitud de patente china CN 1431190 (Shanxi Institute) describe un procedimiento de síntesis de DMC a partir de metanol y de urea, utilizando unos catalizadores a base de estaño y de un co-catalizador.

En el procedimiento de síntesis de los nitrilos y/o de las aminas grasas, es necesario importar y almacenar unas cantidades importantes de amoníaco, lo que representa, además del problema del transporte, un riesgo mayor en caso de fuga, no sólo para el personal sino también para el entorno. Este almacenamiento impone, por consiguiente, unas restricciones importantes en el lugar de explotación de este tipo de procedimiento.

El problema a resolver es limitar estos riesgos medioambientales manteniendo al mismo tiempo los rendimientos del procedimiento o, incluso mejor, mejorándolos.

La invención concierne, por lo tanto, a un procedimiento conjugado de producción de nitrilos y/o de aminas grasas y de carbonatos de mono-alcoholes a partir de un éster de ácido graso saturado o insaturado procedente de los aceites naturales, en el que el mismo éster de ácido graso sirve de materia prima para la síntesis de nitrilos y/o de aminas, por un lado, y de carbonatos de mono-alcoholes, por otro lado. La síntesis de los carbonatos de mono-alcohol se realiza por la acción de la urea sobre el monoalcohol, el amoníaco producido por esta reacción se utiliza como agente reactivo para la etapa de amoniación durante la síntesis de los nitrilos y/o de las aminas grasas.

La invención concierne a un procedimiento conjugado de producción de nitrilos y/o de aminas grasas y de carbonatos de monoalcohol de tipo dialquilcarbonatos de fórmula $R_1O-CO-OR_1$, en la que R_1 comprende de 1 a 4 átomos de carbono, a partir de un éster de un ácido graso insaturado o no procedente de aceites naturales que comprenden las zonas siguientes:

I) zona de síntesis de un nitrilo/amina que comprende las etapas siguientes:

a) la transformación opcional en primer lugar mediante hidrólisis del éster del ácido graso procedente de un aceite de origen natural, de fórmula $R-COOR_1$ en la que R es un radical alquilo saturado o insaturado que tiene de 7 a 21 átomos de carbono, preferentemente de 11 a 17 átomos de carbono, R_1 un radical alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, en ácidos grasos de fórmula $R-COOH$ y que produce simultáneamente el alcohol R_1OH que se recupera y dirige a la zona III, seguida en b) de una amoniación con amoníaco del ácido graso procedente de la etapa a) y/o del éster del ácido graso de fórmula $R-COOR_1$ en nitrilo que producen respectivamente una mezcla amoníaco/agua y/o una mezcla alcohol/amoniaco/agua que son dirigidos a la zona IV, y después seguida en c) de una hidrogenación de nitrilo procedente de la etapa b), eventualmente en presencia de amoníaco, que transforma el nitrilo en amina correspondiente,

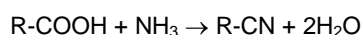
II) zona de síntesis de un carbonato de monoalcohol mediante reacción de la urea sobre el alcohol R_1OH , produciendo la reacción de dicho alcohol con la urea también amoníaco,

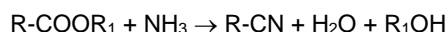
III) zona de recuperación y purificación del alcohol R_1OH que sirve de alimentación para la zona II,

IV) zona de recuperación del amoníaco procedente de la zona II así como la procedente de la zona Ib, en la que la reacción se realiza con un exceso de amoníaco, y eventualmente la procedente de la etapa Ic, para servir de alimentación para la amoniación de la etapa Ib, y eventualmente la hidrogenación de la etapa Ic de la zona I.

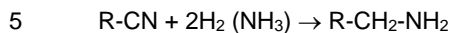
El procedimiento de la invención se describe con referencia al esquema simplificado adjunto en la figura 1, tomando por ejemplo la síntesis del DMC a partir del éster metílico de un ácido graso que se puede obtener directamente mediante metanolisis de un aceite vegetal. Por supuesto, exactamente el mismo proceso puede ser aplicado con unos ésteres de ácido graso tales como los ésteres etílico, propílico, isopropílico o butílico, que permiten la síntesis al lado del nitrilo/amina, de dietilcarbonato, dipropilcarbonato, di(iso)propilcarbonato, diterbutilcarbonato o di(iso)butilcarbonato. En el caso en el que el éster a tratar no está disponible en el mercado, es naturalmente posible proceder previamente a la esterificación del ácido graso procedente del aceite natural.

La zona I se alimenta por la línea 1 en un éster de ácido graso, ácido que proviene de un aceite natural, de fórmula $R-COOR_1$ en la que R_1 es un radical metilo, etilo, propilo, butilo o isopropilo, y R es un radical alquilo saturado o insaturado que tiene de 7 a 21 átomos de carbono, preferiblemente de 11 a 17 átomos de carbono. En la zona Ia, el éster de ácido graso se transforma en ácido graso $R-COOH$ mediante hidrólisis con agua introducida por la línea 2, que produce simultáneamente el alcohol R_1OH que se recupera y dirige a la zona III por la línea 14. El ácido graso procedente de la zona Ia, y/o el éster de ácido graso introducido por la línea 1 son introducidos en la zona Ib en la que se someten a una reacción de amoniación con amoníaco en exceso introducido por la línea 3, produciendo respectivamente una mezcla amoníaco/agua y/o una mezcla alcohol/amoniaco/agua que son enviados a la zona IV por la línea 8 para purificación, según los procesos de reacción siguientes:



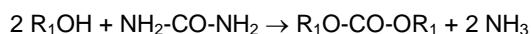


El nitrilo graso formado en la zona Ib se transfiere después en la zona Ic en la que se somete a una hidrogenación con hidrógeno introducido mediante la línea 4, y eventualmente en presencia de amoníaco introducido mediante la línea 9, a fin de obtener la amina grasa primaria según el proceso de reacción siguiente:



El amoníaco se recicla por la línea 12 y se envía a la sección IV para purificación, y la amina grasa se extrae de la zona I por la línea 6.

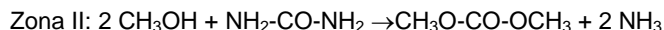
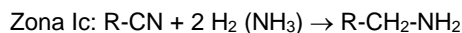
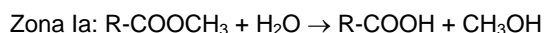
10 El alcohol R_1OH procedente de la zona Ia se dirige por la línea 14 a la zona III, así como el alcohol procedente de la zona IV de purificación se dirige por la línea 5 a la zona III. Una línea de apoyo 13 puede además llevar el alcohol directamente a la zona III. Este alcohol, después de su purificación, sirve de alimentación por la línea 17 de la zona II para la reacción con la urea introducida por la línea 7 para formar el carbonato del alcohol R_1OH según el proceso de reacción siguiente:



15 El carbonato del alcohol R_1OH sintetizado se extrae de la zona II mediante la línea 10, y el amoníaco formado se dirige a la zona IV mediante la línea 11.

20 La zona IV comprende además las líneas de alimentación de amoníaco 11 y 12 de la línea de alimentación de una mezcla alcohol/amoníaco/agua y/o amoníaco/agua 8, permitiendo una línea de apoyo 16, en particular, suministrar el amoníaco necesario para la puesta en marcha de la unidad y su regulación en caso de variación de la producción de amoníaco al nivel de la zona II. El amoníaco procedente de la zona Ib se dirige hacia la zona IV por la línea 8, el alcohol eventualmente presente en este flujo se separa y se envía con el agua del producto en la zona Ib hacia la sección III por la línea 5.

El procedimiento está particularmente bien adaptado para la síntesis de la amina grasa y del dimetilcarbonato a partir de éster metílico producido mediante metanólisis del triglicérido. Las diferentes reacciones son las siguientes:



Las condiciones de aplicación de las diferentes etapas de las zonas I y II son conocidas por el experto en la técnica. Se puede precisar sin embargo que:

30 - la reacción de hidrólisis de la etapa a) de la zona I se realiza, por ejemplo, a temperatura ambiente, o a una temperatura más elevada.

- el amoníaco de la etapa b) de la zona I que conduce al nitrilo se realiza a una temperatura de 150°C a 400°C y, preferiblemente, a una temperatura aproximada de 300°C.

35 - la hidrogenación de la etapa c) en la zona I que conduce a una amina se realiza a una temperatura que va de 80°C a 170°C, preferiblemente en presencia de amoníaco para formar la amina primaria.

40 - la conversión del alcohol R_1OH en dialquilcarbonato realizada al nivel de la zona II es tal como se ha indicado anteriormente, una reacción conocida desde hace muchos años. Para la conducción del procedimiento, la solución adoptada es la reacción generalmente denominada transesterificación del alcohol R_1OH por la urea. Esta reacción se lleva a cabo en presencia de catalizadores conocidos de por sí, por ejemplo los descritos en las patentes US 6,495,703, óxido de zinc, o el documento EP 0 955 298, sulfatos metálicos u organometálicos, y preferiblemente unos catalizadores a base de estaño, tales como los descritos en las patentes US 5,902,894, WO Application 95/17369 o CN 1431190.

45 Las zonas III y IV son unas zonas de almacenamiento y purificación del alcohol R_1OH , por un lado, y del amoníaco por otro lado, que son realizadas según unas técnicas bien conocidas por el experto en la técnica. El alcohol es separado, por ejemplo, mediante destilación y mediante secado sobre unos tamices moleculares. El amoníaco se utiliza en forma gaseosa.

50 Se puede observar que el procedimiento puede ser considerado como casi autónomo en un balance de materia, lo que es excepcional. En efecto, la etapa Ib produce una cantidad de monoalcohol que se transfiere, después de la purificación, a la zona II para reaccionar con la urea en la relación de 2 moles de alcohol por un mol de urea. Esta reacción de síntesis del dialquilcarbonato produce ella misma dos moles de amoníaco, justo la cantidad necesaria

para la amoniación de la etapa Ib de la zona I. Además del ahorro que conlleva, la limitación del almacenamiento de amoniaco en el sitio es beneficiosa en el plano medioambiental.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento conjugado de producción de nitrilos y/o de aminas grasas y de carbonatos de monoalcohol de tipo dialquilocarbonatos de fórmula $R_1O-CO-OR_1$, en la que R_1 tiene de 1 a 4 átomos de carbono, a partir de un éster de un ácido graso insaturado o no, procedente de aceites naturales, que comprende las zonas siguientes:

- 5 I) zona de síntesis de un nitrilo/amina que comprende las etapas siguientes: a) la transformación opcional en primer lugar mediante hidrólisis el éster del ácido graso procedente de un aceite de origen natural, de fórmula $R-COOR_1$ en la que R es un radical alquilo, saturado o insaturado, que tiene de 7 a 21 átomos de carbono, R_1 un radical alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, en ácidos grasos de fórmula $R-COOH$ con introducción de agua, y que produce simultáneamente el alcohol R_1OH que se recupera y dirige a la zona III, seguida en b) de una amoniación con amoníaco del ácido graso procedente de la etapa a) y/o del éster del ácido graso de fórmula $R-COOR_1$ en nitrilo, que producen respectivamente una mezcla amoníaco/agua y/o una mezcla alcohol/amoníaco/agua que son enviados a la zona IV, y después seguida en c) de una hidrogenación de nitrilo procedente de la etapa b), con la ayuda de hidrógeno, eventualmente en presencia de amoníaco, que transforma el nitrilo en la amina correspondiente, con reciclado eventual del amoníaco en la zona IV,
- 10
- 15 II) zona de síntesis de un carbonato de monoalcohol mediante reacción de la urea sobre el alcohol R_1OH , produciendo la reacción de dicho alcohol con la urea también amoníaco, con extracción de carbonato de monoalcohol y del amoníaco formado dirigido a la zona IV,
- III) zona de recuperación y purificación del alcohol R_1OH procedente de la zona Ia o procedente de la zona IV, que sirve de alimentación para la zona II,
- 20 IV) zona de recuperación del amoníaco procedente de la zona II así como la procedente de la zona Ib, en la que la reacción se realiza con un exceso de amoníaco, y eventualmente la procedente de la etapa Ic, para servir de alimentación para la amoniación de la etapa Ib, y eventualmente para la hidrogenación de la etapa Ic de la zona I.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el éster de la carga responde a la fórmula $R-COOCH_3$, que se somete durante la etapa Ia a una hidrólisis para formar, en la salida de las etapas de la zona I, una amina grasa de fórmula $R-CH_2-NH_2$, y el dimetilcarbonato en la salida de la zona II.
- 25

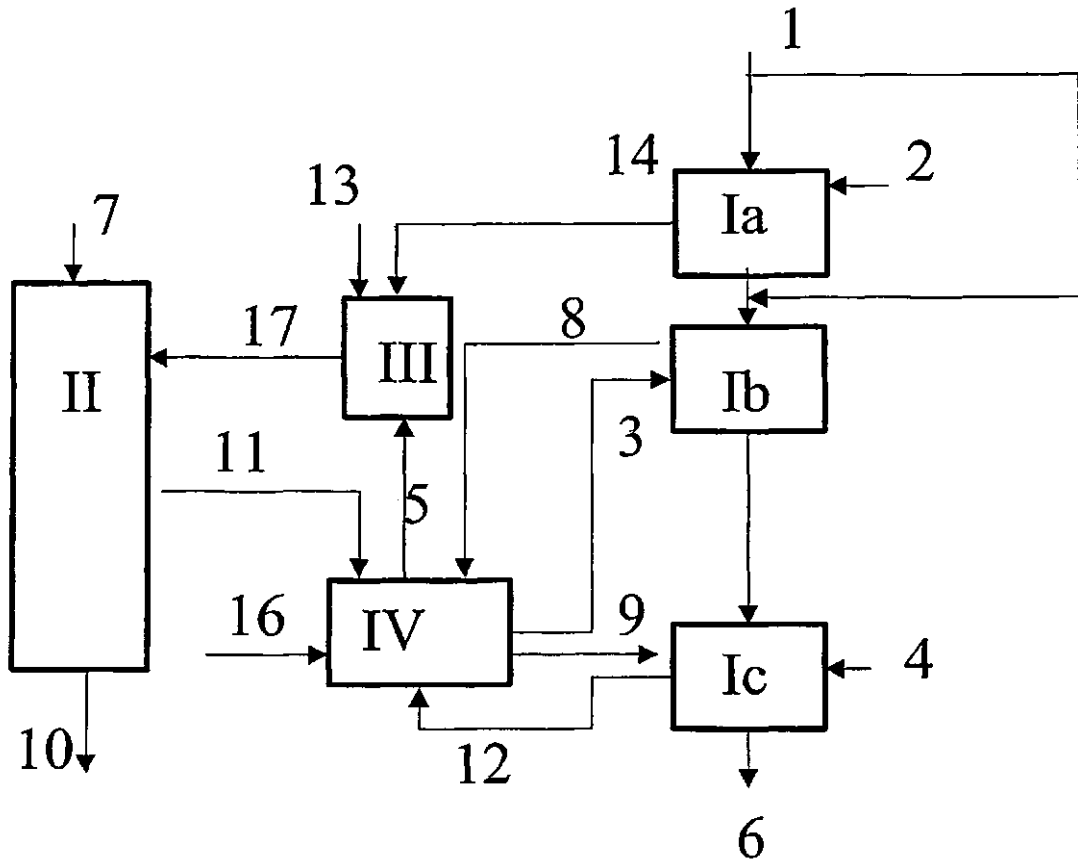


Figura 1