

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 417**

51 Int. Cl.:

C07C 213/08 (2006.01)

C07C 219/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2010 E 10734881 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.12.2014 EP 2456751**

54 Título: **Proceso para sal de amonio cuaternario insaturada**

30 Prioridad:

22.07.2009 US 507122

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

13.03.2015

73 Titular/es:

**KEMIRA OYJ (100.0%)
Porkkalankatu 3
00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**NAIR, MOHAN y
CALBICK, C. JOSEPH**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 531 417 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

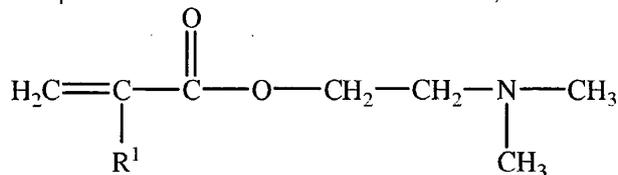
Proceso para sal de amonio cuaternario insaturada

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

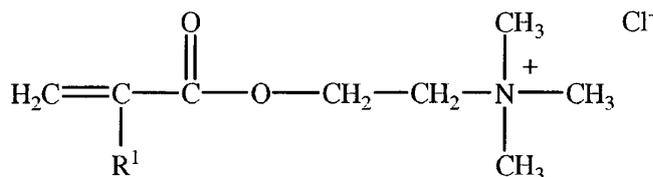
Las sales de amonio cuaternario insaturadas, tales como cloruro de acrililoietil-trimetilamonio (Cl^- $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$; CAS Reg. No. 44992-01-0), se utilizan ampliamente como co-monómeros en la síntesis de polímeros floculantes para tratamiento de aguas. Las sales de amonio cuaternario insaturadas se preparan típicamente por alquilación de la amina terciaria correspondiente con un haluro de alquilo, tal como cloruro de metilo. La bibliografía incluye muchos procedimientos específicos para llevar a cabo estas reacciones. En estos procedimientos, se utiliza típicamente cloruro de metilo en exceso molar con relación a la amina terciaria. Véanse, por ejemplo, las patentes U.S. Nos. 4.520.210 otorgada a Schneider et al., 4.745.214 otorgada a Hess et al., 5.260.480 otorgada a Lacroix et al., 5.912.383 otorgada a Riondel, 6.521.782 otorgada a Riondel et al., 6.683.203 B2 otorgada a Druzkowski et al., 7.151.190 de Riondel, y 7.183.434 B2 otorgada a Baan et al.; las Publicaciones de Solicitud de Patente Japonesas Nos. JP 01-249749 A de Inagaki et al., JP 02-212457 A de Iwasaki et al., JP 06-032768 de Masuda et al.; la Publicación de Solicitud de Patente Europea No. EP428970 A1 de Ascherl et al.; y la Publicación de Solicitud de Patente Internacional No. WO 00/43348 de Riondel et al. Las reacciones realizadas en presencia de un exceso estequiométrico de cloruro de metilo producen generalmente una conversión alta de la amina terciaria y por tanto evitan en gran parte los problemas asociados con la separación del producto sal de amonio cuaternario insaturada de la sustancia reaccionante amina terciaria residual. Sin embargo, dichas reacciones presentan desventajas que incluyen el requerimiento de presiones de reacción relativamente altas (para producir una concentración elevada en solución del cloruro de metilo, que es un gas en las condiciones del ambiente), requiriendo procedimientos y equipo especiales para reciclar el exceso de cloruro de metilo, y exigiendo procedimientos y equipo especiales para mantener una concentración sustancial de oxígeno mientras se elimina el exceso de cloruro de metilo de la solución del producto (el oxígeno inhibe la polimerización indeseable de la sal de amonio cuaternario insaturada). Por consiguiente sería deseable disponer de un método para producir sales de amonio cuaternario insaturadas que evite separaciones difíciles de la sal de amonio cuaternario insaturada de la amina terciaria insaturada reduciendo o eliminando al mismo tiempo los problemas asociados con la manipulación del exceso de cloruro de metilo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Los inconvenientes arriba descritos se reducen por un proceso para producir una sal de amonio cuaternario insaturada, que comprende: hacer reaccionar cloruro de metilo en una primera vasija con un exceso estequiométrico de una amina terciaria insaturada en presencia de agua para formar una mezcla de reacción que comprende la sal de amonio cuaternario insaturada y amina terciaria insaturada residual; transferir una porción de la mezcla de reacción a una segunda vasija; separar por fases la porción de la mezcla de reacción en la segunda vasija para producir una primera fracción que comprende la sal de amonio cuaternario insaturada y agua, y una segunda fracción que comprende la amina terciaria insaturada residual; retirar una porción de la primera fracción de la segunda vasija para recuperar el producto sal de amonio cuaternario; y reciclar una porción de la segunda fracción de la segunda vasija a la primera vasija para uso en dicha reacción del cloruro de metilo con un exceso estequiométrico de amina terciaria insaturada; en donde la amina terciaria insaturada tiene la fórmula



45 en donde R^1 es hidrógeno o metilo; y en donde la sal de amonio cuaternario insaturada tiene la fórmula



50 en donde R^1 es hidrógeno o metilo.

Los presentes inventores han descubierto que es posible producir eficientemente sales de amonio cuaternario insaturadas utilizando un proceso en el cual la sustancia reaccionante amina terciaria insaturada se utiliza en exceso estequiométrico con relación al cloruro de metilo, y el producto sal de amonio cuaternario insaturada y el exceso de amina terciaria insaturada se separan por fases en una segunda vasija (v.g., un decantador) de la cual se retira el producto sal de amonio cuaternario y el exceso de amina terciaria insaturada se recicla para uso en la reacción con

cloruro de metilo. El presente proceso proporciona varias ventajas con respecto a los procesos de la técnica anterior, que incluyen la posibilidad de operar a presiones de reacción relativamente bajas, la eliminación de la necesidad de reciclar cloruro de metilo gaseoso, y la reducción o eliminación de la necesidad de separar cloruro de metilo del producto sal de amonio cuaternario insaturada. Al menos dos aspectos del presente proceso son particularmente sorprendentes. En primer lugar, dado que la amina terciaria insaturada y la sal de amonio cuaternario insaturada son ambas solubles en agua, es sorprendente que el producto sal de amonio cuaternario insaturada pudiera separarse eficientemente por fases del exceso de amina terciaria insaturada. Como se muestra en los ejemplos prácticos, esto parece ser cierto únicamente para la clase relativamente estrecha de estructuras de amina terciaria insaturada indicadas en las reivindicaciones que siguen. En segundo lugar, es sorprendente que la realización de la reacción en presencia de amina terciaria en exceso no exacerbara el problema conocido de la hidrólisis del producto caracterizada por bases en las condiciones de reacción. La operación a temperaturas elevadas y tiempos cortos de residencia en el reactor parecen minimizar los niveles de hidrólisis a niveles aceptables.

15 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura representa un aparato para realización del proceso.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

20 En esta memoria se utilizan las abreviaturas siguientes:

AETAC = cloruro de acrilóiloxietil-trimetilamonio, CAS Reg. No. 44992-01-0

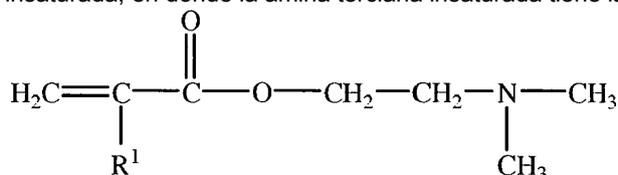
CSTR = reactor continuo de tanque agitado

DMAEA = acrilato de 2-(dimetilamino)etilo, CAS Reg. No. 2439-35-2

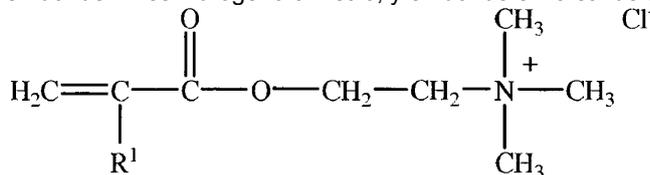
25 DMAEMA = metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo, CAS Reg. No. 2867-42-2

MAETAC = cloruro de metacrilóiloxietil-trimetilamonio, CAS Reg. No. 5039-78-1

La invención incluye un proceso para producir una sal de amonio cuaternario insaturada, que comprende: hacer reaccionar cloruro de metilo en una primera vasija con un exceso estequiométrico de una amina terciaria insaturada en presencia de agua para formar una mezcla de reacción que comprende la sal de amonio cuaternario insaturada y amina terciaria insaturada residual; transferir una porción de la mezcla de reacción a una segunda vasija; separar por fases la porción de la mezcla de reacción en la segunda vasija para proporcionar una primera fracción que comprende la sal de amonio cuaternario insaturada y agua, y una segunda fracción que comprende la amina terciaria insaturada residual; retirar una porción de la primera fracción de la segunda vasija para recuperar el producto sal de amonio cuaternario; y reciclar una porción de la segunda fracción de la segunda vasija a la primera vasija para utilización en dicha reacción del cloruro de metilo con un exceso estequiométrico de amina terciaria insaturada; en donde la amina terciaria insaturada tiene la fórmula:



40 en donde R¹ es hidrógeno o metilo; y en donde en la sal de amonio cuaternario insaturada tiene la fórmula



en donde R¹ es hidrógeno o metilo.

45 El proceso se conduce preferiblemente de manera continua a fin de maximizar la productividad del aparato. En este contexto, el término "continuo" se utiliza en su sentido convencional para significar que las corrientes de sustancias reaccionantes se introducen continuamente en la primera vasija (v.g., el reactor) y se retira continuamente una corriente de producto de la segunda vasija (v.g., el decantador). En una realización preferida, todos los pasos de reacción, transferencia, separación de fases, retirada, y reciclaje se conducen continuamente. Si bien es menos eficiente que un proceso continuo, es posible también conducir el proceso en modos de lotes o semi-lotes, o introducir y/o retirar flujos de proceso de una manera intermitente en lugar de una manera continua.

La reacción del cloruro de metilo con la amina terciaria insaturada se conduce en un exceso estequiométrico de una amina terciaria insaturada. Esto significa que se utiliza más de un mol de amina terciaria insaturada por cada mol de cloruro de metilo. La ratio molar de amina terciaria insaturada a cloruro de metilo se determina muy

convenientemente utilizando las alimentaciones a la primera vasija. Específicamente, cuando el proceso se conduce continuamente, la ratio molar de amina terciaria insaturada a cloruro de metilo es la ratio de los moles de cloruro de metilo añadidos a la primera vasija por unidad de tiempo a la suma de (1) los moles de amina terciaria insaturada fresca añadidos a la primera vasija por unidad de tiempo, y (2) los moles de amina terciaria insaturada transferidos (reciclados) de la segunda vasija a la primera vasija por unidad de tiempo. En algunas realizaciones, el exceso estequiométrico de la amina terciaria insaturada corresponde a una ratio molar de amina terciaria insaturada a cloruro de metilo de 1,05:1 a 5:1, como se determina para las alimentaciones a la primera vasija. La ratio molar puede ser 1,1:1 a 4:1, o 1,2:1 a 3:1, o 1,3:1 a 2:1.

Como se explica en los ejemplos prácticos más adelante, el proceso es útil para una gama muy limitada de estructuras de amina terciaria insaturadas. Una estructura de este tipo es acrilato de 2-(dimetilamino)etilo. Otra es metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo. Estas moléculas exhiben velocidades de reacción útiles con cloruro de metilo en condiciones de baja presión, y permiten también una separación de fases eficiente del producto sal de amonio cuaternario insaturada de la amina terciaria insaturada residual.

En una serie de condiciones muy específica para operación continua del proceso, la primera vasija se alimenta continuamente con 6 a 20 % en peso de cloruro de metilo, 18 a 57 % en peso de amina terciaria insaturada (fresca), 6 a 19 % en peso de agua, y 3 a 70 % en peso de la porción reciclada de la segunda fracción, en donde todos los porcentajes en peso se basan en el peso total de las alimentaciones a la primera vasija. Dentro del intervalo de 6 a 20 % en peso, la cantidad de cloruro de metilo puede ser 8 a 15 % en peso. Dentro del intervalo de 18 a 57 % en peso, la cantidad de amina terciaria insaturada (fresca) puede ser 30 a 50 % en peso. Dentro del intervalo de 6 a 19 % en peso, la cantidad de agua puede ser 9 a 15 % en peso, y dentro del intervalo de 3 a 70 % en peso, la cantidad de segunda fracción reciclada puede ser 10 a 50 % en peso. En algunas realizaciones, la reacción se conduce con un tiempo de residencia en la primera vasija de 0,25 a 3 horas, específicamente 0,25 a 2 horas, más específicamente 0,5 a 1,5 horas. Son posibles también tiempos más cortos o más largos, dependiendo de la temperatura y la presión de reacción, entre otros factores. En algunas realizaciones, la reacción se conduce a una temperatura de 30 a 90°C, específicamente 40 a 90°C, más específicamente 50 a 90°C, todavía más específicamente 60 a 90°C, aún más específicamente 65 a 85°C, y todavía más específicamente 70 a 85°C. Son posibles también temperaturas inferiores y superiores, dependiendo de la presión de reacción y el tiempo de residencia en el reactor, entre otros factores.

Una ventaja importante del presente proceso comparado con los procesos que operan con exceso de cloruro de metilo es que la reacción puede conducirse a presiones reducidas. En algunas realizaciones, la reacción se conduce a una presión total (absoluta) de 100 a 800 kilopascals, específicamente 150 a 600 kilopascals, más específicamente 200 a 500 kilopascals, y todavía más específicamente 200 a 400 kilopascals. El término "presión total" se refiere a la presión generada por el cloruro de metilo así como cualquier otro gas o vapor presente (v.g., oxígeno, nitrógeno).

No existe limitación particular alguna en cuanto al tipo de equipo utilizado como la primera vasija (es decir, el reactor). Por ejemplo, la primera vasija puede ser un reactor continuo de tanque agitado o un reactor de flujo pistón. Actualmente se prefiere el uso de un reactor continuo de tanque agitado.

El proceso incluye el paso de transferir una porción de la mezcla de reacción de la primera vasija a una segunda vasija. La transferencia puede efectuarse por una bomba o medio de transferencia similar. En general, cuando el proceso opera continuamente, la velocidad de transferencia (v.g., en masa por unidad de tiempo) de la mezcla de reacción de la primera vasija a la segunda vasija será aproximadamente igual a la suma de las velocidades de transferencia a la primera vasija (es decir, la suma de la velocidad de adición del cloruro de metilo, la velocidad de adición de la amina terciaria insaturada fresca, y la velocidad de adición de la segunda fracción reciclada).

El proceso incluye el paso de separar por fases la porción transferida de la mezcla de reacción en la segunda vasija. La separación de fases puede ocurrir espontáneamente en un decantador o vasija similar, o puede acelerarse por el uso de una centrífuga líquido-líquido o aparato de separación de fases similar. En algunas realizaciones, la separación de fases se conduce a una temperatura de -5 a 15°C, específicamente 0 a 10°C. El proceso se conduce preferiblemente en ausencia de disolvente orgánico. No es necesario disolvente alguno para conseguir una separación de fases eficiente en la segunda vasija de una fase acuosa constituida esencialmente por agua y la sal de amonio cuaternario insaturada, y una fase orgánica constituida esencialmente por amina terciaria insaturada neta. No obstante, es posible utilizar un codisolvente insoluble en agua a fin de diluir la amina terciaria insaturada en la fase orgánica separada, y el uso de un codisolvente de este tipo puede facilitar la extracción de impurezas orgánicas de la fase acuosa y la eliminación de dichas impurezas del sistema por una corriente de purga correspondiente a la porción de la fase orgánica no reciclada a la primera vasija.

La separación de fases produce una primera fracción que comprende la sal de amonio cuaternario insaturada y agua, y una segunda fracción que comprende la amina terciaria insaturada residual. La separación de fases ocurre típicamente de manera espontánea en las condiciones de la segunda vasija. Los presentes inventores han observado que la separación de fases es un medio muy eficiente de separar la sal de amonio cuaternario insaturada de la amina terciaria insaturada. Esto fue sorprendente, dada la conocida solubilidad en agua de la amina terciaria

insaturada. Específicamente, la primera fracción puede comprender al menos 75 % de la sal de amonio cuaternario insaturada en la segunda vasija, y este porcentaje puede ser también al menos 90 %, o al menos 95 %, o al menos 98 %, o al menos 99 %. Análogamente, la segunda fracción puede comprender al menos 75 % de la amina terciaria insaturada en la segunda vasija, y este porcentaje puede ser al menos 90 %, o al menos 95 %, o al menos 98 %. En algunos ejemplos prácticos, se observó que la primera fracción contenía esencialmente la totalidad de la sal de amonio cuaternario insaturada, y menos que o igual a 2 % de la amina terciaria insaturada, mientras que la segunda fracción contenía al menos 98 % de la amina terciaria insaturada y estaba esencialmente exenta de sal de amonio cuaternario.

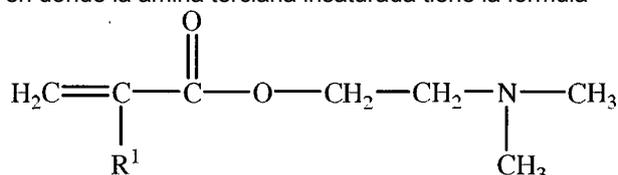
- 5
- 10 El proceso incluye el paso de reciclar una porción de la segunda fracción (que contiene la amina terciaria insaturada) de la segunda vasija a la primera vasija para uso en la reacción del cloruro de metilo con un exceso de amina terciaria insaturada. La porción reciclada de la segunda fracción puede ser, por ejemplo, al menos 50 por ciento en peso de la segunda fracción, o al menos 60, 70, 80, ó 90 por ciento en peso de la segunda fracción. La cantidad de la segunda fracción no reciclada a la primera vasija se desecha generalmente del proceso como medio de
- 15 minimización de la acumulación de impurezas en la amina terciaria insaturada. La prevención de la acumulación de impurezas puede ser importante debido a que ciertas impurezas pueden promover la producción de emulsiones en la segunda vasija, interfiriendo con ello la separación de fases de las fracciones primera y segunda.

- 20 El proceso incluye el paso de retirar una porción de la primera fracción de la segunda vasija a fin de recuperar el producto sal de amonio cuaternario. En general, la tasa de eliminación de la primera fracción de la segunda vasija (v.g., en masa por unidad de tiempo) se ajusta a fin de mantener una masa (o volumen) constante de primera fracción en la segunda vasija.

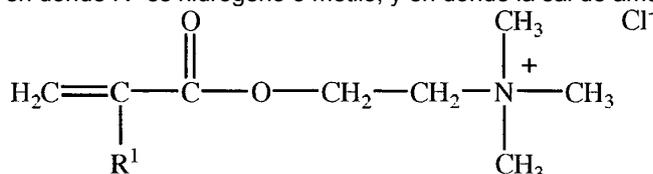
- 25 En una realización muy específica del proceso, el exceso estequiométrico de la amina terciaria insaturada corresponde a una ratio molar de amina terciaria insaturada a cloruro de metilo de 1,1:1 a 4:1; dicha reacción comprende alimentar continuamente a la primera vasija 6 a 20 por ciento en peso de cloruro de metilo, 18 a 57 por ciento en peso de amina terciaria insaturada (fresca), 6 a 19 por ciento en peso de agua, y 3 a 70 por ciento en peso de la porción requerida de la segunda fracción, en donde todos los porcentajes en peso están basados en el peso total de las alimentaciones a la primera vasija; dicha reacción se conduce con un tiempo de residencia en la primera
- 30 vasija de 0,25 a 3 horas; dicha reacción del cloruro de metilo con una amina terciaria insaturada se conduce a una temperatura de 30 a 90°C, dicha reacción se conduce a una presión (total) de 150 a 600 kilopascals; dicha separación se conduce a una temperatura de -5 a 15°C; y la primera fracción comprende al menos 95 por ciento de la sal de amonio cuaternario insaturada en la segunda vasija, y la segunda fracción comprende al menos 95 por ciento de la amina terciaria insaturada residual en la segunda vasija.

- 35 La invención incluye al menos las realizaciones siguientes.

- 40 Realización 1: Un proceso para producir una sal de amonio cuaternario insaturada, que comprende: hacer reaccionar cloruro de metilo en una primera vasija con un exceso estequiométrico de una amina terciaria insaturada en presencia de agua para formar una mezcla de reacción que comprende la sal de amonio cuaternario insaturada y amina terciaria insaturada residual; transferir una porción de la mezcla de reacción a una segunda vasija; separar por fases la porción de la mezcla de reacción en la segunda vasija para producir una primera fracción que comprende la sal de amonio cuaternario insaturada y agua, y una segunda fracción que comprende la amina terciaria insaturada residual; retirar una porción de la primera fracción de la segunda vasija a fin de recuperar el
- 45 producto sal de amonio cuaternario; y reciclar una porción de la segunda fracción de la segunda vasija a la primera vasija para uso en dicha reacción del cloruro de metilo con un exceso estequiométrico de amina terciaria insaturada; en donde la amina terciaria insaturada tiene la fórmula



- 50 en donde R¹ es hidrógeno o metilo; y en donde la sal de amonio cuaternario insaturada tiene la fórmula



en donde R¹ es hidrógeno o metilo.

- 55 Realización 2: El proceso de la realización 1, que opera continuamente.

Realización 3: El proceso de la realización 1 ó 2, en donde el exceso estequiométrico de la amina terciaria insaturada corresponde a una ratio molar de amina terciaria insaturada a cloruro de metilo de 1,05:1 a 5:1, como se determina para las alimentaciones a la primera vasija.

5 Realización 4: El proceso de cualquiera de las realizaciones 1-3, en donde la amina terciaria insaturada es acrilato de 2-(dimetilamino)etilo.

10 Realización 5: El proceso de cualquiera de las realizaciones 1-3, en donde la amina terciaria insaturada es metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo.

15 Realización 6: El proceso de cualquiera de las realizaciones 1-5, en donde dicha reacción comprende alimentar continuamente a la primera vasija 6 a 20 por ciento en peso de cloruro de metilo, 18 a 57 por ciento en peso de amina terciaria insaturada, 6 a 19 por ciento en peso de agua, y 3 a 70 por ciento en peso de la porción reciclada de la segunda fracción, en donde todos los porcentajes en peso están basados en el peso total de las alimentaciones a la primera vasija.

20 Realización 7: El proceso de cualquiera de las realizaciones 1-6, en donde dicha reacción se conduce con un tiempo de residencia en la primera vasija de 0,25 a 3 horas.

Realización 8: El proceso de cualquiera de las realizaciones 1-7, en donde dicha reacción se conduce a una presión total de 100 a 800 kilopascals.

25 Realización 9: El proceso de cualquiera de las realizaciones 1-8, en donde dicha reacción del cloruro de metilo con una amina terciaria insaturada se conduce a una temperatura de 30 a 90°C.

Realización 10: El proceso de cualquiera de las realizaciones 1-9, en donde dicha separación de fases se conduce a una temperatura de -5 a 15°C.

30 Realización 11: El proceso de cualquiera de las realizaciones 1-10, en donde la primera fracción comprende al menos 95 por ciento de la sal de amonio cuaternario insaturada en la segunda vasija, y la segunda fracción comprende al menos 95 por ciento de la amina terciaria insaturada residual en la segunda vasija.

35 Realización 12: El proceso de la realización 1, en donde el exceso estequiométrico de la amina terciaria insaturada corresponde a una ratio molar de amina terciaria insaturada a cloruro de metilo de 1,1:1 a 4:1, en donde la amina terciaria insaturada comprende acrilato de 2-(dimetilamino)etilo; en donde dicha reacción comprende alimentar continuamente a la primera vasija 6 a 20 por ciento en peso de cloruro de metilo, 18 a 57 por ciento en peso de amina terciaria insaturada, 6 a 19 por ciento en peso de agua, y 3 a 70 por ciento en peso de la porción reciclada de la segunda fracción, en donde todos los porcentajes en peso están basados en el peso total de las alimentaciones a la primera vasija; en donde dicha reacción se conduce con un tiempo de residencia en la primera vasija de 0,25 a 3 horas; en donde dicha reacción del cloruro de metilo con una amina terciaria insaturada se conduce a una temperatura de 30 a 90°C; en donde dicha reacción se conduce a una presión (total) de 160 a 600 kilopascals; en donde dicha separación se conduce a una temperatura de -5 a 15°C; y en donde la primera fracción comprende al menos 95 por ciento de la sal de amonio cuaternario insaturada en la segunda vasija, y la segunda fracción comprende al menos 95 por ciento de la amina terciaria insaturada residual en la segunda vasija.

La invención se ilustra adicionalmente por los ejemplos no limitantes que siguen.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

50 Este ejemplo ilustra un proceso por lotes realizado en presencia de exceso de cloruro de metilo.

A un reactor de presión Parr de Inconel de 600 mililitros se añadieron 200,00 gramos de acrilato de trimetilaminoetilo (DMAEA) estabilizado con 800 partes por millón en peso (ppm) de metil-hidroquinona (MEHQ) y 20,36 gramos de agua desionizada (30 por ciento del agua total). El reactor se selló y se añadieron 72,3 gramos de cloruro de metilo (2,5 por ciento de exceso molar) durante 30 minutos mientras se mantenía una temperatura de 21°C. La reacción se calentó luego a 40°C y se añadió el resto del agua, 47,45 gramos, a lo largo del transcurso de 30 minutos. La presión del sistema (presión absoluta) alcanzó 360 kilopascals después de la adición de agua. La reacción se mantuvo a 40°C durante 3 horas más, durante cuyo tiempo la presión descendió lentamente hasta un valor constante de 190 kilopascals. La reacción se enfrió a 25°C y la presión se liberó a lo largo del transcurso de 15 minutos mientras se borboteaba con aire para asegurar que el nivel de oxígeno disuelto se mantenía adecuado para inhibir la polimerización. El producto final tenía un pH de 7,6 y un nivel de ácido acrílico de 0,25%.

PROCEDIMIENTO GENERAL PARA REACCIONES CONTINUAS A ESCALA DE LABORATORIO

65

En la Figura se representa un aparato para realización del proceso. El aparato 10 incluye un reactor continuo de tanque agitado (CSTR) 20 en el cual se hace reaccionar una amina terciaria insaturada con cloruro de metilo en presencia de agua, y un decantador 30 en el cual la sal de amonio cuaternario insaturada producida se separa del exceso de amina terciaria insaturada. El CSTR 20 y el decantador 30 están conectados uno a otro por el flujo de producto 40, que transfiere la mezcla de reacción (con inclusión de la sal de amonio cuaternario producida, el exceso de sustancia reaccionante amina, y agua) del CSTR 20 al decantador 30, y el flujo de reciclaje de amina 50, que transfiere (recicla) la segunda fracción que contiene la sustancia reaccionante amina del decantador 30 al CSTR 20. Se representan también el agitador 21 del reactor, el baño 22 de control de la temperatura del reactor, el baño 31 de control de temperatura del decantador, el flujo 23 de cloruro de metilo (que transfiere cloruro de metilo al CSTR 20), el flujo 24 de amina (que transfiere la sustancia reaccionante amina (fresca) al CSTR 20), el flujo 25 de agua (que transfiere agua al CSTR 20), la tubería 26 de ventilación (que está conectada a un distribuidor (no representado) que contiene un transductor de presión, una válvula reductora de presión ajustable, disco de ruptura a 446 kilopascals (50 psig), y válvula a la presión atmosférica), purga 51 de amina (a través de la cual se purga del sistema una porción del exceso de la sustancia reaccionante amina), y flujo 60 de producto (a través del cual se retira la primera fracción con sal de amonio cuaternario producida y agua).

En un procedimiento de reacción típico, el CSTR se cargó con la sustancia reaccionante amina terciaria insaturada (v.g., DMAEA) y el producto sal de amonio cuaternario insaturada (v.g., AETAC) en cantidades basadas en la composición ideal de estado estacionario para la estequiometría objeto de examen. El decantador se cargó también con sustancia reaccionante amina terciaria insaturada y producto sal de amonio cuaternario insaturada en una ratio en peso de aproximadamente 10:90, respectivamente.

Para alcanzar el estado estacionario, es necesario hacer coincidir la velocidad de reacción con las velocidades de alimentación de los reactivos. El control de la presión parcial de cloruro de metilo era la clave para controlar la velocidad de reacción, dado que la presión parcial de cloruro de metilo controla la concentración de la solución de cloruro de metilo. A una temperatura y nivel de amina en el reactor dados, existe por tanto una presión parcial de cloruro de metilo requerida para alcanzar una velocidad de reacción dictada por el tiempo de residencia diana.

Las consecuencias de la no coincidencia de la velocidad de reacción con la velocidad de alimentación son evidentes en el decantador. Si la velocidad de reacción es demasiado lenta, la sustancia reaccionante amina se acumula a un nivel mayor que el que está siendo compensado por la velocidad de reciclaje y la tasa de purga, y la sustancia reaccionante amina llena el decantador. Inversamente, si la velocidad de reacción es demasiado rápida, entonces la sustancia reaccionante amina se agota y el decantador se llena con el producto sal de amonio cuaternario insaturada. En estado estacionario, los niveles del producto sal de amonio cuaternario insaturada (primera fracción) y la sustancia reaccionante amina (segunda fracción) en el decantador se mantienen estáticos.

Después de la estabilización de las velocidades de flujo diana utilizando un sistema de adquisición de datos, se cerró la ventilación del sistema y el reactor se cargó lo más rápidamente posible con cloruro de metilo a una presión diana. La velocidad de alimentación del cloruro de metilo se ajustó luego hasta hacerla coincidir con la velocidad de alimentación de la sustancia reaccionante amina en una ratio 1:1 mol/mol. Durante la operación, se hicieron ajustes de la presión parcial de cloruro de metilo y/o la concentración de la sustancia reaccionante amina en el reactor a fin de compensar la acumulación o el agotamiento de la sustancia reaccionante amina observadas en el decantador hasta que se alcanzó el estado estacionario.

45 EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra un proceso continuo de acuerdo con la invención. La temperatura de reacción era 40°C, el tiempo de residencia en el reactor era 2,21 horas, y la ratio molar en estado estacionario de DMAEA a cloruro de etilo era 1,6.

Se cargó un CSTR de 2 litros con 1033 gramos de solución acuosa al 80 por ciento en peso de AETAC y 367 gramos de DMAEA. El decantador se cargó con 295 gramos de AETAC y 41 gramos de DMAEA. El reactor se calentó a 40°C y el decantador se enfrió a 5°C, y se selló el sistema. Se establecieron luego las velocidades de flujo siguientes: DMAEA, 4,60 gramos/minuto; H₂O, 1,56 gramos/minuto; producto del CSTR, 10,54 gramos/minuto; reciclaje de DMAEA, 2,76 gramos/minuto; y producto del decantador de AETAC, 7,78 gramos/minuto.

Se añadió luego cloruro de metilo a una velocidad elevada hasta que la presión del sistema alcanzó un valor absoluto de 240 kilopascals (correspondientes a 20 libras por pulgada cuadrada manométrica (psig)), después de lo cual se redujo el tiempo a 1,62 gramos/minuto (equimolar con relación a la alimentación de DMAEA). La presión del sistema se mantuvo entre 240 kilopascals (20 psig) y 260 kilopascals (23 psig) durante un total de 10 horas manteniéndose estática la interfaz del decantador durante las 7 últimas horas. La presión del reactor se estabilizó a 260 kilopascals (23 psig) y el decantador a 160 kilopascals (8 psig) en estado estacionario. El producto se descargó del decantador a la presión atmosférica sin necesidad de desgasificar el cloruro de metilo disuelto. Se encontró que el nivel de ácido acrílico en el producto resultante era 0,42 por ciento en peso.

65 EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra un proceso continuo conforme a la invención.

5 Se empleó el procedimiento del Ejemplo 2, excepto que la temperatura de reacción era 50°C, el tiempo de
 10 residencia en el reactor era 1,11 horas, y se emplearon las velocidades de flujo siguientes: DMAEA, 9,20
 gramos/minuto; H₂O, 3,11 gramos/minuto; producto del CSTR, 21,08 gramos/minuto; reciclo de DMAEA, 5,52
 gramos/minuto; y producto del decantador de AETAC, 15,56 gramos/minuto. Se añadió cloruro de metilo a una
 velocidad alta hasta que la presión del sistema alcanzó 240 kilopascals (20 psig), después de cuyo tiempo la
 velocidad de flujo de cloruro de metilo se redujo a 3,24 gramos/minuto (equimolar con relación a la alimentación de
 DMAEA). En estado estacionario, la presión del reactor se estabilizó a 190 kilopascals (13 psig) y el decantador a
 115 kilopascals (2 psig). El producto se descargó del decantador a la presión atmosférica sin necesidad de
 desgasificar el cloruro de metilo disuelto. El nivel de ácido acrílico en el producto resultante era 0,28 %.

EJEMPLO 3

15 Este ejemplo ilustra un proceso continuo conforme a la invención.

20 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2, excepto que la temperatura de reacción era 60°C, el tiempo de residencia
 en el reactor era 0,74 horas, y se emplearon las velocidades de flujo siguientes: DMAEA, 13,80 gramos/minuto; H₂O,
 4,67 gramos/minuto; producto CSTR, 31,62 gramos/minuto; reciclo de DMAEA, 8,28 gramos/minuto; y producto del
 decantador de AETAC, 23,33 gramos/minuto. Se añadió cloruro de metilo a velocidad alta hasta que la presión del
 sistema alcanzó 240 kilopascals (20 psig), después de cuyo tiempo la velocidad de flujo de cloruro de metilo se
 redujo a 4,87 gramos/minuto (equimolar con relación a la alimentación de DMAEA). En estado estacionario, la
 25 presión del reactor se estabilizó a 210 kilopascals (16 psig) y la del decantador a 115 kilopascals (2 psig). El
 producto se descargó del decantador a la presión atmosférica sin necesidad de desgasificar el cloruro de metilo
 disuelto. El nivel de ácido acrílico en el producto resultante era 0,25 %.

EJEMPLOS 4 Y 5, EJEMPLOS COMPARATIVOS 2-4

30 Estas reacciones por lotes demuestran que cambios sutiles en la estructura de la sustancia reaccionante amina
 tienen efectos sorprendentemente grandes sobre la velocidad de reacción y la capacidad de separar por fases la
 mezcla de reacción en estado estacionario. Se condujeron reacciones por lotes a 75 por ciento de conversión de la
 amina (ratio molar 1,33:1 de sustancia reaccionante amina a cloruro de metilo) con 5 aminoacrilatos para determinar
 35 si las velocidades de reacción y las velocidades de separación de fases eran adecuadas para un proceso continuo a
 baja presión. Para conducir eficientemente un proceso continuo, se prefiere que la reacción sea fácil a 60°C y que se
 obtenga una separación de fases satisfactoria entre la amina terciaria insaturada y la sal de amonio cuaternario
 insaturada acuosa. Para los aminoacrilatos examinados, únicamente acrilato de dimetilaminoetilo y metacrilato de
 dimetilaminoetilo satisfacían ambos criterios. Como se ha indicado arriba, era sorprendente que pudiera obtenerse
 40 una buena separación de fases, dado que, como es sabido, el acrilato de dimetilaminoetilo y el metacrilato de
 dimetilaminoetilo tienen solubilidades sustanciales en agua.

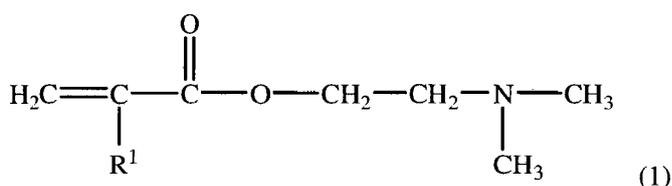
Tabla 1

	Sustancia Reaccionante Amina	Separación de Fases	Velocidad de Reacción a 60°C
Ej. 4	Acrilato de dimetilaminoetilo	buena	rápida
Ej. 5	Metacrilato de dimetilaminoetilo	buena	rápida
Ej. Comp. 2	Acrilato de dimetilaminopropilo	mala (una sola fase)	muy rápida
Ej. Comp. 3	Metacrilato de dietilaminoetilo	(no determinada)	muy lenta
Ej. Comp. 4	Dimetilaminopropil acrilamida	mala (una sola fase)	muy rápida

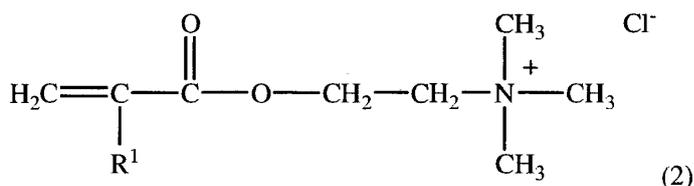
45

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir una sal de amonio cuaternario insaturada, **caracterizado por que** dicho proceso comprende los pasos de:
- 5 hacer reaccionar cloruro de metilo en una primera vasija con un exceso estequiométrico de una amina terciaria insaturada en presencia de agua para formar una mezcla de reacción que comprende la sal de amonio cuaternario insaturada y amina terciaria insaturada residual; y
- transferir una porción de la mezcla de reacción a una segunda vasija; y
- 10 separar por fases la porción de la mezcla de reacción en la segunda vasija para producir una primera fracción que comprende la sal de amonio cuaternario insaturada y agua, y una segunda fracción que comprende la amina terciaria insaturada residual; y
- retirar una porción de la primera fracción de la segunda vasija para recuperar el producto sal de amonio cuaternario; y reciclar una porción de la segunda fracción de la segunda vasija a la primera vasija para uso en dicha reacción del cloruro de metilo con un exceso estequiométrico de amina terciaria insaturada;
- 15 en donde la amina terciaria insaturada tiene la fórmula (1)



- en donde R1 es hidrógeno o metilo; y
- 20 en donde la sal de amonio cuaternario insaturada tiene la fórmula (2)



- en donde R1 es hidrógeno o metilo.
- 25
2. El proceso conforme a la reivindicación 1, en donde dicho proceso se conduce continuamente.
3. El proceso conforme a la reivindicación 1 ó 2, en donde el exceso estequiométrico de la amina terciaria insaturada corresponde a una ratio molar de amina terciaria insaturada a cloruro de metilo de 1,05:1 a 5:1, como se determina para las alimentaciones a la primera vasija.
- 30
4. El proceso conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la amina terciaria insaturada es acrilato de 2-(dimetilamino)etilo.
- 35
5. El proceso conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la amina terciaria insaturada es metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo.
6. El proceso conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde dicha reacción comprende alimentar continuamente a la primera vasija de 6 a 20 por ciento en peso de cloruro de metilo, de 18 a 57 por ciento en peso de amina terciaria insaturada, de 6 a 19 por ciento en peso de agua, y de 3 a 70 por ciento en peso de la porción reciclada de la segunda fracción, en donde todos los porcentajes en peso están basados en el peso total de las alimentaciones a la primera vasija.
- 40
7. El proceso conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde dicha reacción se conduce con un tiempo de residencia en la primera vasija de 0,25 a 3 horas.
- 45
8. El proceso conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde dicha reacción se conduce a una presión total de 100 a 800 kilopascals.
- 50
9. El proceso conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde dicha reacción del cloruro de metilo con una amina terciaria insaturada se conduce a una temperatura de 30 a 90°C.
10. El proceso conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde dicha separación de fases se conduce a una temperatura de -5 a 15°C.

11. El proceso conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde la primera fracción comprende al menos 95 por ciento de la sal de amonio cuaternario insaturada en la segunda vasija, y la segunda fracción comprende al menos 95 por ciento de la amina terciaria insaturada residual en la segunda vasija.

5
12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1,
en donde dicho exceso estequiométrico de la amina terciaria insaturada corresponde a una ratio molar de amina terciaria insaturada a cloruro de metilo de 1,1:1 a 4:1, como se determina para las alimentaciones a la primera vasija; y en donde dicha reacción comprende alimentar continuamente a la primera vasija de 6 a 20 por ciento en peso de cloruro de metilo, de 18 a 57 por ciento en peso de amina terciaria insaturada, de 6 a 19 por ciento en peso de agua, y de 3 a 70 por ciento en peso de la porción reciclada de la segunda fracción, en donde todos los porcentajes en peso están basados en el peso total de las alimentaciones a la primera vasija; y
10 en donde dicha reacción se conduce con un tiempo de residencia en la primera vasija de 0,25 a 3 horas; y
en donde dicha reacción del cloruro de metilo con una amina terciaria insaturada se conduce a una temperatura de
15 30 a 90°C; y
en donde dicha reacción se conduce a una presión de 150 a 600 kilopascals; y
en donde dicha separación se conduce a una temperatura de -5 a 15°C; y
en donde la primera fracción comprende al menos 95 por ciento de la sal de amonio cuaternario insaturada en la segunda vasija, y la segunda fracción comprende al menos 95 por ciento de la amina terciaria insaturada residual en
20 la segunda vasija.

Figura 1

