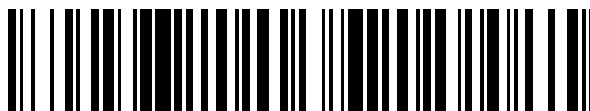


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 782**

51 Int. Cl.:

**C07C 303/24** (2006.01)

**C07C 305/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2006 E 06819720 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2015 EP 1957442**

54 Título: **Método para la producción de monoésteres de ácido sulfúrico con aminoalcanoles**

30 Prioridad:

**02.12.2005 DE 102005057897**

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

**15.02.2016**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**DUPUIS, JACQUES;  
HOFFMANN, REINHARD;  
WINKLER, EKHARD y  
WINTER, MANFRED**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 559 782 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

Método para la producción de monoésteres de ácido sulfúrico con aminoalcoholes

La invención se refiere a un método para la producción de monoésteres de ácido sulfúrico de aminoalcoholes, mediante reacción de ácido sulfúrico con aminoalcoholes y eliminación de la mezcla de reacción del agua que surge en la reacción.

Los monoésteres de ácido sulfúrico de aminoalcoholes son productos intermedios. De este modo, por ejemplo se emplea el monoéster de ácido sulfúrico de 2-aminoetanol como producto de partida en la producción industrial de etilenimina. Los monoésteres de ácido sulfúrico de aminoalcoholes son producidos según el método de la DE-A 28 40 554 mediante adición simultánea de aminoalcoholes y ácido sulfúrico a un agente de suspensión con un punto de ebullición en el rango de 70 a 150°C, como octano, bajo mezcla íntima, separación por destilación del agua que surge en la reacción así como dado el caso suministrada con las sustancias de partida, junto con una parte del agente de suspensión como azeótropo, separación del agua y retorno del agente suspensión a la mezcla de reacción, en donde se reemplaza el agente de suspensión separado por destilación con agente suspensión fresco, el cual es introducido en forma gaseosa en la mezcla de reacción, por ejemplo con una temperatura de 110 a 200°C. El método tiene varias desventajas. Demanda por ejemplo un elevado costo de energía así como un gran costo en instrumentos para el almacenamiento y procesamiento del agente de suspensión. Además, los recipientes tienen que ser limpiados en intervalos determinados, para eliminar deposiciones de monoésteres de ácido sulfúrico.

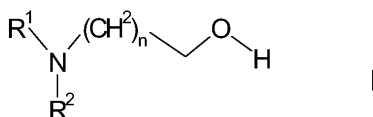
De la DE-A 101 24 300 se conoce un método para la producción de semiésteres de ácido sulfúrico de aminoalcoholes, en donde se dejan reaccionar en un lecho fluido ácido sulfúrico y aminoalcoholes en ausencia de agentes de suspensión comunes y se separa por destilación el agua de la mezcla de reacción. Normalmente la temperatura en el lecho fluido es de 140 a 160°C, sin embargo puede ser de hasta 250°C. Los equipos que entran aquí en consideración son caros y costosos.

La invención basa el objetivo en poner a disposición un método mejorado para la producción de monoésteres de ácido sulfúrico de aminoalcoholes, el cual frente a los métodos conocidos exhiba una menor necesidad de energía y suministre un alto rendimiento espacio-tiempo.

El objetivo es logrado de acuerdo con la invención con un método para la producción de monoésteres de ácido sulfúrico de aminoalcoholes según la reivindicación 1, mediante reacción de ácido sulfúrico con aminoalcoholes y eliminación de la mezcla de reacción del agua que surge en la reacción cuando se mezclan ácido sulfúrico y por lo menos un aminoalcohol, se conduce la mezcla de reacción caliente formada bajo flujo turbulento a un recipiente y allí se detiene la reacción con un fluido. El fluido es una base acuosa.

El método de acuerdo con la invención es ejecutado preferiblemente de modo continuo. En el método de acuerdo con la invención no se requieren agentes diluyentes o bien agentes de suspensión. Por ello surgen ventajas en el procesamiento del monoéster de ácido sulfúrico. La concentración del ácido sulfúrico empleado en el método es por ejemplo 90 a 100 % en peso, mayormente 96 a 98 % en peso. Sin embargo, puede emplearse también ácido sulfúrico que contiene exceso de trióxido de azufre, denominado ácido sulfúrico fumante, o hacer la esterificación de los aminoalcoholes con trióxido de azufre.

Según el método de acuerdo con la invención pueden esterificarse todos los aminoalcoholes con ácido sulfúrico o bien con trióxido de azufre. Por ejemplo, los aminoalcoholes pueden ser caracterizados con ayuda de la siguiente fórmula:



en la cual los sustituyentes  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  son iguales o diferentes y representan hidrógeno, sustituyentes alifáticos que pueden ser de cadena recta, ramificados y/o cíclicos y exhibir 1 a 10 átomos de carbono, radicales alifáticos sustituidos cuyos sustituyentes son inertes bajo las condiciones de reacción, y radicales heterocicloalifáticos con 3 a 6 átomos de carbono, y  $n = 1$  a 10, preferiblemente 1 a 3, con particular preferencia  $n = 2$ .

Son ejemplos de tales aminoalcoholes etanolaminas como monoetanolamina (2-aminoetanol), dietanolamina y trietanolamina, isopropanolamina, N-isopropiletanolamina, N-ciclohexiletanolamina, N-ciclooctiletanolamina, 3-aminopropanol y N-ciclooctilisopropanolamina. Pueden también emplearse mezclas de aminoalcoholes. Como aminoalcohol se prefiere particularmente el uso de monoetanolamina.

La relación molar de ácido sulfúrico a aminoalcohol es por ejemplo 1:1,5 a 1:0,5, preferiblemente 1:1 a 1:0,9. En la mayoría de los casos se llevan a reacción los dos asociados de reacción en cantidades equimolares. La temperatura de las sustancias de partida que entran mutuamente en reacción corresponde mayormente a la temperatura ambiente. Ella está por ejemplo en el rango de 5 a 30°C, preferiblemente 15 a 25°C. El ácido sulfúrico y por lo menos un aminoalcohol son combinados en una zona de mezcla, por ejemplo en una cámara de mezcla o mezclados con ayuda de una tobera multicomponente. Al respecto, ocurre una reacción espontánea que conduce a una fuerte elevación de temperatura de la mezcla de reacción. La elevación de temperatura frente a la temperatura de los participantes en la reacción es de por lo menos 200°C, por ejemplo 250 a 300°C.

Por ejemplo puede operarse de modo que se bombean a una cámara de mezcla ácido sulfúrico y por lo menos un aminoalcohol, separadamente uno de otro bien sea de modo paralelo, uno contra otro o bajo un ángulo cualquiera, preferiblemente 30 a 90°. Sin embargo, ambos componentes pueden ser combinados también con ayuda de una tobera multicomponente, por ejemplo una tobera de dos componentes en una zona de mezcla o bien una cámara de mezcla. Debido a la reacción fuertemente exotérmica ocurre una fuerte elevación de la temperatura, que conduce a que el producto de reacción aparezca en forma líquida y que el agua que se forma en la esterificación se evapore de manera espontánea. La temperatura en la zona de reacción es de por lo menos 220°C, preferiblemente mayor a 250°C. Por ejemplo ella está en el rango de 260 a 300°C. Ella puede ser regulada por ejemplo dosificando un fluido en la zona de mezcla o enfriando o calentando la zona de mezcla con ayuda de un agente de transferencia de calor. Otra posibilidad para el control de temperatura consiste en calentar previamente o bien enfriar una o varias adiciones.

La mezcla de reacción es conducida desde la zona de reacción mediante por lo menos un tubo a un recipiente, en el cual se detiene la reacción (es decir se enfría bruscamente con un fluido frío), para condensar el vapor de agua que surge en la reacción y según la necesidad cristalizar el fundido o disolverlo en un solvente como agua o base acuosa. Al respecto, se construye el diámetro del tubo de modo que la mezcla de reacción es conducida bajo flujo turbulento al recipiente conectado en serie. El flujo turbulento asegura una intensa mezcla adicional de los participantes de la reacción. Por ejemplo puede conducirse la mezcla de reacción a través de un tubo con un diámetro de por lo menos 0,5 mm, por ejemplo diámetro en el rango de 0,5 a 1000 mm, preferiblemente 1 a 200 mm, a un recipiente y allí detener la reacción de la mezcla de reacción con un fluido, preferiblemente un medio acuoso. El tubo o bien el haz de tubos puede tener forma recta o en espiral. El tubo o bien el haz de tubos puede estar rodeado por un medio de transferencia de calor, de modo que es posible suministrar o retirar calor de la mezcla de reacción. También es posible un calentamiento eléctrico directo.

En una forma preferida de operar de la invención, el tubo tiene al principio, es decir en la salida de la cámara de mezcla al recipiente de detención de la reacción, un diámetro más pequeño que el del extremo del tubo que desemboca en el recipiente de detención de la reacción. Por ejemplo el diámetro del tubo de un aparato de laboratorio es de 1 mm en la salida y en el extremo del tubo, de 5 mm. La transición a un diámetro mayor puede ocurrir en segmentos de modo continuo o también en etapas, cuyo diámetro aumenta por ejemplo en cada caso en 1 mm. Es particularmente ventajoso un arreglo en el cual un tubo cuya sección transversal se amplía de arriba hacia abajo, tiene forma de espiral.

En los tubos configurados en forma espiral ocurre una mezcla particularmente intensa de los participantes de la reacción. Debido al agua formada en la reacción, que se evapora espontáneamente, la mezcla de reacción alcanza el recipiente de detección de la reacción con muy alta velocidad. La velocidad es por ejemplo de por lo menos 10 m/s, por ejemplo 80 a 240 m/s y máximo hasta aproximadamente 500 m/s.

En otra configuración del método de acuerdo con la invención, el tubo que conduce de la cámara de mezcla al recipiente de detención de la reacción, está dispuesto de modo que exhibe en la boca en el recipiente de detención de la reacción un diámetro que es mayor en un factor de 2 a 1000, preferiblemente 10 a 200 que el de la salida de la cámara de mezcla. En otra configuración de la invención la mezcla de reacción es conducida primero mediante un tubo a un recipiente, en el cual se reduce la presión y alcanza después de ello el recipiente de detención de la reacción. El tubo, que conduce de la cámara de mezcla al recipiente de reducción de la presión, puede exhibir un diámetro constante o puede ampliarse hasta el recipiente de reducción de la presión, como se describió arriba. Puede estar dispuesto de modo recto o preferiblemente en forma de espiral.

Después de dejar el tubo, se detiene la reacción en la mezcla de reacción caliente preferiblemente con un fluido frío. Para la detención de la reacción se emplea una base acuosa.

La temperatura del líquido de detención de la reacción puede ser por ejemplo -10 a 80°C, en particular 20 a 50°C. Comúnmente el líquido de detención de la reacción es atomizado sobre la mezcla de reacción que sale del tubo o bien haz de tubos, con ello el vapor de agua se condensa tan rápidamente como es posible. Los monoésteres de ácido sulfúrico de aminoalcoholes son líquidos, bajo las condiciones de reacción. Ellos caen en forma de gotas al recipiente de detención de la reacción. Como líquido para la detención de la reacción puede emplearse una solución

acuosa de soda cáustica, potasa cáustica u otra base. Se obtienen entonces las correspondientes sales de monoésteres de ácido sulfúrico, que se requieren por ejemplo para la síntesis de etilenimina.

5 En una operación continua de la instalación se conduce de modo continuo también el líquido de detención de la reacción al recipiente de detención de la reacción. Para producir por ejemplo la sal sódica de monoésteres de ácido sulfúrico de aminoalcanoles en un modo continuo de operación, se dosifica el modo continuo una solución acuosa diluida de soda cáustica al circuito de detención de la reacción antes de la detención de la reacción de la mezcla de reacción y se extrae del circuito de detención de la reacción después de abandonar el recipiente de detención de la reacción, una solución acuosa de la sal sódica del monoéster de ácido sulfúrico de aminoalcanoles. La cantidad de  
10 soda cáustica acuosa, que es suministrada al circuito de detención de la reacción, puede ser regulada con ayuda del valor de pH del líquido de detención de la reacción. El líquido de detención de la reacción contiene entonces en el estado estacionario, aparte de soda cáustica, aún en forma disuelta la sal de sodio del monoéster de ácido sulfúrico del aminoalcanol empleado en cada caso.

15 Se prefiere particularmente una variante del método, en la cual la reacción de ácido sulfúrico con aminoalcanoles es ejecutada bajo presión reducida, por ejemplo a presiones absolutas de 1 a 200 mbar, preferiblemente 15 a 50 mbar. Estos datos para la presión se refieren a la presión en el recipiente de detención de la reacción. El procesamiento de la mezcla de reacción puede ser hecho también en una cascada de dos o más recipientes de detención de la reacción. De este modo, puede detenerse la reacción en la mezcla de reacción en un primer recipiente, primero con agua pura y después en un segundo recipiente hacer la neutralización con una base. Otra variante del procesamiento de la mezcla de reacción consiste en que se condensa por separado primero el vapor de agua y se  
20 cristaliza el producto líquido de reacción (monoéster de ácido sulfúrico) a continuación sobre un rodillo de escamas o una banda fría y se obtiene como un sólido.

25 La reacción puede ser ejecutada por ejemplo en dispositivos esmaltados, cerámica o en equipos de vidrio o bien de cuarzo. La ventaja particular del método de acuerdo con la invención frente a los métodos conocidos radica en el enorme aumento de rendimiento espacio-tiempo, el muy bajo consumo de energía y en que puede ejecutarse la reacción en ausencia de agentes diluyentes como un agente de suspensión. Además, en el método de acuerdo con la invención no hay problemas relacionados con los equipos con abrasión y deposiciones (formación de depósitos de producto en los equipos).

30 Los monoésteres de ácido sulfúrico de aminoalcanoles son por ejemplo productos intermedios para la producción de etilenimina, que es procesada entre otros hasta polietilenimina. La polietilenimina es empleada por ejemplo para el mejoramiento de la estabilidad a la humedad del papel o como agente de retención en la producción de papel.

Los datos de porcentaje en los ejemplos significan porcentaje en peso.

### Ejemplo 1

35 En la cabeza de una cámara de mezcla de vidrio estaban dispuestos dos capilares con un diámetro de 0,5 mm en un ángulo de aproximadamente 90°. En el suelo de la cámara de mezcla se hallaba un tubo que tenía en esta posición un diámetro de 1 mm y se ampliaba hacia el extremo en cinco etapas de 5 mm. El extremo de este tubo desembocaba en la cabeza de un recipiente de detención de la reacción, de vidrio. Aquí se encontraban también las toberas, a través de las cuales se bombeó el líquido de detención de la reacción al recipiente. El tubo tenía una longitud total de 120 cm. Estaba dispuesto de forma de espiral. La cámara de mezcla y el tubo en espiral estaban cubiertos y se encontraban en un medio de transferencia de calor (baño de aceite), que tenía una temperatura de  
40 270°C. La presión en el recipiente de detención de la reacción fue ajustada a 36 mbar.

A través de un capilar se bombearon continuamente 4,8 ml/min de ácido sulfúrico al 96% y a través del otro capilar se bombearon 5 ml/min de monoetanolamina (2-aminoetanol) a la cámara de mezcla. Antes de la mezcla, la temperatura de los dos materiales de entrada era de 20°C. La temperatura de la mezcla de reacción estuvo en  
45 270°C. En el extremo inferior del tubo se añadió gota a gota 2-aminoetilhidrogenosulfato (=monoéster de ácido sulfúrico de 2-aminoetanol) al recipiente de detención de la reacción, en el cual se detuvo la reacción de la mezcla caliente de reacción con una soda cáustica al 10%. Después de haber alcanzado el estado estacionario, el líquido de detención de la reacción contenía la sal de sodio de 2-aminoetilhidrogenosulfato y soda cáustica. Después se bombeó soda cáustica regulada por pH al líquido de detención de la reacción antes de la entrada del recipiente de detención de la reacción, de modo que el líquido de detención de la reacción tenía un valor de pH de 10,7. Del lodo  
50 del recipiente de detención de reacción se sacó continuamente solución acuosa de la sal sódica de 2-aminoetilhidrogenosulfato, en lo cual se mantuvo constante la altura del líquido de detención de reacción en el recipiente de detención de reacción. El rendimiento fue de 98,9%.

### Ejemplo 2

Se repitió el Ejemplo 1 con las siguientes modificaciones: la cantidad de ácido sulfúrico al 96% fue de 4,8 ml/min, la cantidad de monoetanolamina fue de 5 ml/min. La reacción fue ejecutada a presión normal y el valor de pH del líquido de detención de reacción fue ajustado a 9,9. El rendimiento fue de 88,8%.

**Ejemplo 3**

- 5 Se repitió el Ejemplo 1 con las excepciones de que se ajustó una presión de 39 mbar, se dosificaron a la cámara de mezcla en cada caso 15 ml/min de ácido sulfúrico y monoetanolamina y se ajustó el valor de pH del líquido de detención de reacción a 10,8. El rendimiento fue de 96,3%.

**Ejemplo 4**

- 10 Se empleó un reactor que se diferenciaba del descrito en el Ejemplo 1 solamente en que la cámara de mezcla estaba unida a través de un tubo recto con un diámetro de 1 mm al recipiente de detención de la reacción. Se dosificaron a la cámara de mezcla 15 ml/min de ácido sulfúrico al 96% y 13,9 ml/min de monoetanolamina. La temperatura de reacción fue de 280°C, la presión en el recipiente de detención de reacción fue de 45 mbar y el valor de pH del líquido detención de reacción 10,2. El rendimiento fue de 95%.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Método para la producción de monoésteres de ácido sulfúrico de aminoalcoholes, mediante reacción de ácido sulfúrico con aminoalcoholes y eliminación de la mezcla de reacción del agua que se forma en la reacción, caracterizado porque se mezclan ácido sulfúrico y por lo menos un aminoalcohol, se conduce la mezcla de reacción caliente formada bajo flujo turbulento a un recipiente y allí se detiene la reacción con un fluido, en donde para la detención de la reacción se emplea una base acuosa.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el método es ejecutado continuamente.
- 10 3. Método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque se combinan ácido sulfúrico y aminoalcohol en una cámara de mezcla, se conduce la mezcla de reacción a través de un tubo con un diámetro de por lo menos 0,5 mm a un recipiente y allí se detiene la reacción de la mezcla de reacción con un medio acuoso.
4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se conduce la mezcla de reacción de la cámara de mezcla a través de un tubo al recipiente de detención de la reacción, el cual en la desembocadura al recipiente de detención de la reacción exhibe un diámetro, que es más grande en un factor de 2 a 1000 que en la salida de la cámara de mezcla.
- 15 5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la reacción en la mezcla de reacción es detenida con soda cáustica acuosa.
6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la reacción en la mezcla de reacción es detenida con una solución acuosa, la cual contiene una sal de metal alcalino de un monoéster de ácido sulfúrico con un aminoalcohol y un hidróxido de metal alcalino.
- 20 7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la temperatura en la zona de reacción es de por lo menos 220°C.
8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la temperatura en la zona de reacción es mayor a 250°C.
- 25 9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se combinan ácido sulfúrico y por lo menos un aminoalcohol en una cámara de mezcla.
10. Método según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se combina ácido sulfúrico y por lo menos un aminoalcohol con ayuda de una tobera multicomponente.
11. Método según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la relación molar de ácido sulfúrico a aminoalcohol es de 1:1,5 a 1:0,5.
- 30 12. Método según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la relación molar de ácido sulfúrico a aminoalcohol es de 1:1 a 1:0,9.
13. Método según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la reacción es ejecutada a presión reducida.
- 35 14. Método según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la reacción es ejecutada a presiones absolutas de 1 a 200 mbar.
15. Método según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la reacción es ejecutada a presiones absolutas de 15 a 50 mbar.