

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 669 520**

51 Int. Cl.:

C07C 67/10	(2006.01)	C07C 29/149	(2006.01)
C07C 69/01	(2006.01)	C07C 31/08	(2006.01)
C07C 69/24	(2006.01)	C07C 31/10	(2006.01)
C07C 69/78	(2006.01)	C07C 51/02	(2006.01)
C07C 51/09	(2006.01)	C07C 53/12	(2006.01)
C07C 53/08	(2006.01)		
C07C 53/122	(2006.01)		
C07C 67/54	(2006.01)		
C07C 67/055	(2006.01)		
C07C 67/08	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.01.2013 PCT/EP2013/000141**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.08.2013 WO13117294**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.01.2013 E 13701905 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018 EP 2812307**

54 Título: **Método para la producción de ésteres vinílicos**

30 Prioridad:

06.02.2012 DE 102012002282

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

28.05.2018

73 Titular/es:

**OXEA GMBH (100.0%)
Otto-Roelen-Strasse 3
46147 Oberhausen, DE**

72 Inventor/es:

**JOHNEN, LEIF;
STRUTZ, HEINZ;
SCHALAPSKI, KURT;
NOWOTNY, NORMAN;
HÖFS, WOLFGANG y
GEISEL, SEBASTIAN**

74 Agente/Representante:

COBO DE LA TORRE, María Victoria

ES 2 669 520 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 ésteres vinílicos

5 (0001) La invención presente hace referencia a un método catalítico para la producción continua de un éster vinílico de un ácido carbónico mediante la reacción de tranvinilización de un éster vinílico de otro ácido carbónico.

(0002) Los ésteres vinílicos de ácidos carbónicos superiores poseen como comonómeros cierta importancia económica. Con ellos se pueden modificar las propiedades de los polímeros, como por ejemplo, el polivinilcloruro, polivinilacetato, poliestirol o ésteres de ácidos poliacrílicos. De este modo, por ejemplo, la resistencia a la hidrólisis de los revestimientos de dispersión pueden ser aumentados. También para la producción de adhesivos se emplean ésteres vinílicos de ácidos carbónicos superiores. Han demostrado ser importantes técnicamente para estos ámbitos de empleo el éster vinílico a base de ácido 2-etilhexanoico, ácido de isononano, ácido láurico o ácidos versáticos 911, 10 y 1519 de Shell. Estos ácidos carbónicos superiores son accesibles, por ejemplo, mediante oxidación de aldehídos, que se producen mediante la oxoreacción o mediante la denominada síntesis de ebullición de la olefina, el monóxido de carbono y agua. En ésteres vinílicos a base de ácidos 2-etilhexanoicos, ácidos láuricos o ácidos de isononano, en el caso de que el ácido de isononano se componga en su mayor parte de ácido 3,5,5-tri-metilo-hexano, están presentes compuestos uniformes, mientras que en ésteres vinílicos de ácidos versáticos 911 están ligadas mezclas de ácidos carbónicos altamente ramificados con 9 hasta 11 átomos de carbono en el éster vinílico, y en ésteres vinílicos de ácidos versáticos 1519 están ligadas mezclas de ácidos carbónicos altamente ramificados con 15 hasta 19 átomos de carbono en el éster vinílico. En ésteres vinílicos de ácidos versáticos 10 hay derivatizados ácidos de decano altamente ramificados de distintas estructuras como ácidos de neodecano. Ácidos 3,5,5-tri-metilo-hexano se producen mediante hidroformilación de di-isobutilos y la siguiente oxidación del aldehído correspondiente en medidas técnicas (Enciclopedia de Ullmann de la química técnica, 4ª Edición, 1983, Editorial de Química, Tomo 9, páginas 143-145; tomo 23, páginas 606-607).

(0003) Es conocida la producción de éster vinílico de ácidos carbónicos mediante la reacción de acetilos con ácidos carbónicos (G. Hübner, Grasas, Jabones, agentes colorantes 68, 290 (1966), Enciclopedia de Ullmann de la Química técnica, 4ª Edición, 1983, Editorial de Química, Tomo 23, páginas 606-607). Este modo de proceder se recoge en EP 1 057 525 A2, según el cual los acetilos en forma de gas se llevan a reacción con el ácido carbónico a ser vinilizado en presencia de un catalizador en un reactor de tubo. En el conocido método de varias fases, el ácido carbónico que contiene disuelto el catalizador, por ejemplo, una sal de cinc, forma la fase continua, en la que están presentes los acetilos como fase en dispersión. El reactor de tubo se pone en funcionamiento con un factor de carga mayor que 0,8. El uso de acetilos como material bruto requiere en el funcionamiento industrial, sin embargo, una complejidad mecánica y de seguridad técnica y el acetilo además, en general, solo está disponible localmente.

(0004) Igualmente es conocida la producción del éster vinílico de los ácidos carbónicos mediante la denominada reacción de transvinilización con un éster vinílico de otro ácido carbónico:



en la que R y R¹ pueden representar un resto alifático o aromático. Para controlar la reacción de equilibrio en la dirección de los productos, se usa a menudo un exceso alto de un reactivo de transvinilización R¹-C(O)O-CH = CH₂. También, el ácido carbónico R¹-C(O)O-OH que se produce debería ser lo suficientemente volátil para extraerlo rápidamente del equilibrio y con ello generar una conversión más elevada. Habida cuenta que la mezcla de reacción, en general, se procesa mediante la destilación, la elección del reactivo de transvinilización R¹-C(O)O-CH = CH₂ se rige a menudo según los puntos de ebullición de los restantes reactivos (Enciclopedia de Ullmann de la Química técnica, 4ª Edición, 1983, Editorial de química, Tomo 23, páginas 606-607). Para la producción de ésteres vinílicos de ácidos carbónico superiores es muy adecuado el acetato vinílico, y en cierta medida, el propionato vinílico como reactivos de transvinilización. El acetato vinílico está disponible de modo económico como sustancia química producida a escala industrial. El acetato vinílico y el ácido acético que se forma presentan comparativamente puntos de ebullición mínimos y pueden ser separados destilativamente del éster vinílico deseado del ácido carbónico superior.

(0005) Sobre la reacción de transvinilización de ácidos carbónicos con acetato vinílico como reactivos de vinilización se encuentran en la literatura múltiples referencias. Adelman, "Revista de Química Orgánica", 1949, 14, páginas 1057-1077 investiga la transvinilización de ácidos carbónicos superiores, como ácido de estearina, ácido láurico o ácido 3,5,5-tri-metilo-hexano con acetato vinílico en presencia de sales de mercurio como catalizador. El documento US 2,245,131 trata de la conversión de ácidos benzoicos o ácidos crotónicos con acetato vinílico en presencia de acetato de mercurio. La mezcla de reacción, se mantiene primeramente bajo reflujo. A continuación, la temperatura de reacción aumenta y el ácido acético que se forma se separa. El benzoato vinílico que se forma se limpia entonces en otra destilación fraccionada. El documento US 2,299,862 manifiesta la producción de vinilo-2-etilo-hexanoato partiendo de ácido 2-etilhexanoico y acetato vinílico en presencia de acetato de magnesio y ácido de azufre. La mezcla bruta obtenida, primeramente se neutraliza con acetato de sodio y a continuación se destila. El vinilo-2-etilo-hexanoato se obtiene con un rendimiento del 73%. Según el documento DE 1222493 B se usan, como catalizador para la transvinilización con acetato vinílico, sales de magnesio de un ácido sulfonio-resina

intercambiadora de cationes.

(0006) Es desventajoso en el método de transvinilización con catalizadores que contienen magnesio, su toxicidad y volatilidad, así como la formación indeseada de diésteres de etilideno. También la activación normalmente con ácido de azufre y una necesaria desactivación del catalizador antes de la destilación de la mezcla de reacción mediante neutralización suponen adicionales pasos del método.

(0007) Estas desventajas se pueden evitar mediante el empleo de catalizadores de paladio, habiéndose demostrado ser ventajosa la modificación de los complejos de paladio con ligandos aromáticos, con contenido en nitrógeno, como por ejemplo, con 2,2'-bipiridil ó 1,10-fenantrolina. Según el documento US 5,214,172, aumenta la actividad de este tipo de catalizadores de paladio modificados por la adición de ácidos fuertes. El documento US 5,741,925 trata sobre la transvinilización de ácidos de nafteno en presencia de complejos de paladio, modificado con 2,2'-bipiridil ó 1,10-fenantrolina. Según el modo de trabajo conocido, los ácidos de nafteno, preferiblemente los ácidos carbónicos C₁₀-C₂₀ cíclicos, se convierten en los correspondientes ésteres vinílicos con acetato vinílico como reactivo de transvinilización bajo reflujo. El catalizador está estable durante la destilación y puede emplearse de nuevo en varios ciclos. El método manifestado según el documento US 5,223,621 hace referencia a la transvinilización de ácidos carbónicos, por ejemplo, de ácidos láuricos o ácidos benzoicos, con un complejo de diacetato (2,2'-bipiridil)paladio(II) bajo reflujo. El catalizador se precipita y se filtra antes de la destilación del producto en bruto con ácido oxálico o ácido clorhídrico.

(0008) También es conocido el empleo de un sistema de catalizador combinado de una sal paladiosa y un agente de redox para la transvinilización de ácidos carbónicos. El documento EP 0 376 075 A2 recomienda un sistema de catalizador activo en redox de cloruro paladioso, cobre(II)bromuro y acetato de litio. Por ejemplo, se describe la transvinilización discontinua del ácido láurico con acetato vinílico cerca del punto de ebullición del acetato vinílico. El éster vinílico deseado se obtiene puro en la siguiente destilación. Otra configuración de un sistema de catalizador activo en redox se manifiesta en el documento JP 2002-322125A. En este caso, la mezcla de reacción del ácido carbónico y del acetato vinílico, así como del acetato paladioso y el acetato de litio se calientan a 65°C.

(0009) Igualmente, el estado de la técnica menciona el empleo de catalizadores con contenido en rutenio para la reacción de transvinilización. Según Murray, "Catálisis hoy 1992", 13, páginas 93-102, los ácidos carbónicos superiores como el ácido 2-etilhexanoico, ácido benzoico, ácido de neodecano, ácido de neononano o ácido adipínico con acetato vinílico en presencia de rutenio metálico o compuestos de rutenio como rutenio-cloruro, rutenio-óxido o rutenio-carbonilo como Ru₃(CO)₁₂ pueden ser convertidos en los correspondientes ésteres vinílicos. En este caso, la reacción se lleva a cabo de forma discontinua bajo monóxido de carbono o nitrógeno a una presión de aprox. 2 bar y una temperatura normalmente de 130 hasta 150°C. Un método correspondiente es igualmente conocido en los documentos EP 0 351 603 A2 y EP 0 506 070 A2. Se hace referencia a que los catalizadores de rutenio son térmicamente más estables que los catalizadores de paladio, que se desactivan a altas temperaturas bajo la precipitación del paladio metálico. En efecto, en el conocido método catalizado con rutenio sólo se indican rendimientos moderados.

(0010) Los métodos descritos en la mayoría de los casos según el estado de la técnica para la reacción de transvinilización se lleva a cabo de forma discontinua, casi siempre bajo reflujo y dado el caso, bajo presión en un recipiente de reacción cerrado.

(0011) Un método de transvinilización que funciona de modo discontinuo es conocido del documento EP 0 497 340 A2. Mediante una destilación reactiva que funciona de forma continua, por la eliminación continua de los componentes de reacción volátiles se desplaza el equilibrio de la reacción de transvinilización $R-C(O)OH + R^1-C(O)O-CH=CH_2 \rightarrow R^1-C(O)OH + R-C(O)O-CH=CH_2$ en la dirección de los productos. El reactivo de transvinilización $R^1-C(O)O-CH=CH_2$ se elige de tal modo que el correspondiente ácido $R^1-C(O)OH$ es volátil y se elimina del equilibrio. A continuación, el acetato vinílico separado del ácido acético en un paso separado se devuelve de nuevo a la zona de reacción. El método conocido trabaja con catalizadores de rutenio, por ejemplo, con [Ru(CO)₂OAc]_n, y describe la transvinilización de ácido adipínico, ácido neodecano y ácido 2-etilhexanoico. Para reducir la formación indeseada de anhídridos de ácido, sólo se opera hasta una conversión parcial en el éster vinílico deseado.

(0012) En los documentos WO 2011/139360 A1 y WO 2011/139361 A1 se manifiesta un método de transvinilización continuo y semicontinuo de ácidos carbónicos con acetato vinílico, en el cual se usan los complejos de paladio que contienen ligandos aromáticos, que contienen nitrógeno, como 2,2'-bipiridil y 1,10-fenantrolina. El método continuo se lleva a cabo en una columna de burbujeo con una columna comprimida acoplada, que además adicionalmente tienen acopladas una columna de rectificación y una columna de separación. El acetato vinílico se conduce en la columna de burbujeo mientras que al mismo tiempo una mezcla de ácido carbónico y acetato vinílico, que contiene el catalizador disuelto, se proporciona en la columna comprimida acoplada. El ácido carbónico y el catalizador fluyen en la columna de burbujeo, mientras que el acetato vinílico se conduce en contracorriente a través de la columna de burbujeo y a través de la columna comprimida acoplada. El acetato vinílico y el ácido acético que se forma se evacúan y se separan en una columna de rectificación y en una columna de separación acopladas.

(0013) El documento WO 92/09554 A1 trata sobre un método para la producción de ésteres vinílicos en presencia de catalizadores de rutenio, en el cual la mezcla de reacción obtenida se procesa usando un formador azeotrópico.

El método puede llevarse a cabo de forma continua, semi-continua, intermitente o semi-intermitente.

(0014) En el documento US 4425277 es conocido un método continuo para la producción de ésteres vinílicos. La conversión se lleva a cabo en presencia de un catalizador de paladio portado que está cargado de un catalizador de Co de un compuesto de alcalimetalo y un compuesto de cobre (II).

(0015) El documento EP 0 054 158 A1 hace referencia a un método continuo para la producción de ésteres vinílicos. La conversión se lleva a cabo en presencia de un catalizador portador a base de sales de paladio (II) con carbón activo como material portador con un determinado contenido de SiO₂ analítico.

(0016) Es desventajoso en el método continuo descrito en el estado de la técnica, que el reactivo de transvinilización no usa el acetato vinílico eficientemente para la producción del éster vinílico, porque se evapora a causa de las condiciones de reacción elegidas después de muy poco tiempo de espera y debido a ello la reacción de transvinilización ya no está disponible. Además, los métodos de transvinilización conocidos que funcionan de forma continua son complejos mecánicamente y requieren altos costes de inversión, habida cuenta que al recipiente de reacción se le acopla una serie de columnas posteriormente que trabajan como columnas de reacción adicionales. Los métodos conocidos permiten por ello sólo un rendimiento de espacio-tiempo moderado del éster vinílico deseado.

(0017) Por ello, existe la necesidad de un método que funcione de forma continua para la transvinilización de ácidos carbónicos, que se puede llevar a cabo fácilmente con una complejidad mecánica mínima y que hace posible un rendimiento alto de espacio-tiempo, es decir, una alta ganancia de producto por volumen de reacción y tiempo, del éster vinílico deseado. Igualmente, el éster vinílico deseado debe formarse con una alta selectividad.

(0018) La invención presente consiste, por ello, en un método continuo, catalítico para la producción de un éster vinílico de la fórmula R-C(O)O-CH=CH₂ mediante la conversión de un ácido carbónico de la fórmula R-C(O)OH con un reactivo de transvinilización de la fórmula R¹-C(O)O-CH = CH₂, en la cual R y R¹ independientemente entre sí representan un resto alifático, cicloalifático o aromático, que se caracteriza por que la conversión se lleva a cabo a una temperatura de 90 hasta 160°C y a una presión de 0,8 hasta 8 MPa sin la retirada de un reactivo en presencia de un catalizador de metal de transición que contiene, al menos, un metal de transición elegido del grupo del rutenio, osmio, rodio, iridio, paladio y platino, y a continuación, la mezcla de reacción obtenida se separa en sus componentes.

(0019) Al contrario que en los métodos conocidos que funcionan de forma continua, en los cuales al menos un reactivo se retira del equilibrio de transvinilización de forma continua, y con ello, el equilibrio químico es perjudicado continuamente, en el método conforme a la invención, la conversión se lleva a cabo de forma continua sin retirar un reactivo en el estado estacionario. El sistema de reacción se encuentra en el estado estacionario y la mezcla que se toma del recipiente de reacción se separa durante el procesamiento siguiente en sus componentes. La conversión de los ácidos carbónicos R-C(O)OH con el reactivo de transvinilización R¹-C(O)O-CH = CH₂ se produce en presencia de un catalizador de metal de transición y se lleva a cabo a temperaturas de 90 hasta 160°C, preferiblemente de 90 hasta 150°C y especialmente de 90 hasta 140°C. Aunque el método conforme a la invención se hace funcionar sin la retirada de un reactivo, sin embargo, pueden obtenerse sorprendentemente un rendimiento alto y un rendimiento alto de espacio-tiempo del éster vinílico deseado.

(0020) La reacción de transvinilización se lleva a cabo a una presión de 0,8 hasta 8 MPa y especialmente de 0,8 hasta 2 MPa. Ha demostrado ser especialmente adecuados los ajustes de reacción a una temperatura de 90 hasta 140 °C y a una presión de 0,8 hasta 2 MPa. Pero también se consiguen igualmente muy altos rendimientos de espacio-tiempo del éster vinílico deseado a una presión normal y especialmente a una temperatura de reacción de 90 hasta 150 °C.

(0021) Como recipiente de reacción es apropiado un reactor de tubo, como un tubo de flujo dispuesto de cualquier modo, por ejemplo, un tubo de flujo dispuesto verticalmente u horizontalmente o un tubo de flujo con varios serpenteados. El reactor de tubo puede hacerse funcionar como tubo vacío, pero igualmente puede contener cuerpos de relleno o tabiques, por ejemplo, anillos Raschig, cuellos, anillos de Pall, espirales, paletas en contracorriente o mezcladores estáticos o paquetes mezcladores. Los elementos mezcladores estáticos están disponibles comercialmente y se ofrecen, por ejemplo, como mezcladores de Sulzer, o mezcladores de Kenick con líneas de productos especiales para mezclar distintos líquidos viscosos. El reactor de tubo puede estar provisto igualmente de un recirculador, o dado el caso, con un intercambiador de calor.

(0022) En el funcionamiento de un reactor de tubo pueden separarse los ácidos carbónicos empleados R-C(O)OH y el reactivo de transvinilización R¹-C(O)O-CH = CH₂ pero al mismo tiempo pueden ser conducidos en contracorriente o en flujo paralelo en el reactor de tubo. Pero también es posible mezclar ambos líquidos previamente y pasarlo como solución homogénea al reactor de tubo. En una forma de ejecución especial, la solución homogénea se conduce antes de la entrada en el reactor de tubo a través de un elemento mezclador estático acoplado previamente.

(0023) Igualmente, la reacción de transvinilización puede llevarse a cabo de forma continua en un depósito de agitación o en una cascada de depósito de agitación bajo presión. Los ácidos carbónicos empleados R-C(O)OH y

el reactivo de transvinilización $R^1-C(O)O-CH = CH_2$ son separados o se suministran como mezcla de forma continua y la mezcla de reacción que se encuentra en el estado estacionario se evacua de forma continua. Igualmente, es posible el control de la reacción continua en ejecuciones de reactor especializados, como en una columna de burbujas con circulación en bucles usando convección del calor o en un reactor de varias cámaras. El recipiente de reacción puede estar conformado igualmente como reactor cilíndrico con una tobera dispuesta axialmente para la entrada de la mezcla líquida, que contiene el catalizador del ácido carbónico empleado $R-C(O)OH$ y el reactivo de transvinilización $R^1-C(O)O-CH = CH_2$, que contiene adicionalmente además un tubo de conducción dispuesto axialmente para la producción de una corriente forzada interna.

(0024) Ha demostrado ser ventajosa una carga del recipiente de reacción V/Vh con una mezcla producida previamente del reactivo de transvinilización y de los ácidos carbónicos empleados a ser vinilizados de 0,4 hasta 7,0 h^{-1} , preferiblemente de 0,7 hasta 6,2 h^{-1} , referido al volumen del reactor y al tiempo. Si ambos eductos se separan pero se conducen al mismo tiempo en el recipiente de reacción, la carga V/Vh del recipiente de reacción con el reactivo de transvinilización asciende a 0,2 hasta 6,0 h^{-1} y con el ácido carbónico empleado a ser vinilizado asciende a 0,1 hasta 6,7 h^{-1} , respectivamente referidos al volumen del reactor y al tiempo.

(0025) Mediante el procedimiento del método continuo llevado a cabo en el estado estacionario, pueden obtenerse ventajosamente rendimientos muy altos de espacio-tiempo frente a la destilación reactiva conocida, en la cual se elimina de forma continua el ácido carbónico formado junto con el reactivo de transvinilización del sistema de reacción. Este procedimiento del método requiere además una alta cantidad de empleo del reactivo de transvinilización para garantizar siempre una concentración lo suficientemente alta en la mezcla de reacción y para cargar lo suficientemente la columna de destilación reactiva, y es necesaria una alta conducción circulatoria para el reactivo de transvinilización. El proceso de reacción continuo conocido requiere un alto volumen del reactor y una alta complejidad mecánica. Por ello, con una complejidad mecánica alta se obtienen solamente moderados rendimientos de espacio-tiempo con altos costes de inversión.

(0026) Para evitar las reacciones secundarias, como la polimerización del éster vinílico, se puede añadir al reactivo de transvinilización, antes de la entrada en el recipiente de reacción, un inhibidor adecuado, como hidroquinona, metoxi-hidroquinona, terciario-butilo-catecol o fenotiacina. Pero también es posible conducir el inhibidor separadamente de forma continua en el recipiente de reacción. La concentración del inhibidor en la mezcla de reacción homogénea asciende en general a 3 hasta 150 ppm, referido a la cantidad empleada del reactivo de transvinilización.

(0027) Como ácidos carbónicos empleados $R-C(O)OH$, que se pueden convertir en el éster vinílico correspondiente según el método conforme a la invención, son adecuados los ácidos carbónicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. El resto R orgánico contiene normalmente 2 hasta 20 átomos de carbono, preferiblemente 4 hasta 13. A los ácidos carbónicos alifáticos pertenecen, por ejemplo, ácidos propiónicos, ácidos n-butíricos, ácidos iso-butíricos, ácidos n-valéricos, ácidos 2-metilo-butíricos, ácidos 3-metilo-butíricos, ácidos de pivalina, ácidos n-heptano, ácidos 2-metilo-hexano, ácidos e-tilo-hexano, ácidos n-octano, ácidos n-nonano, ácidos de isononano, ácidos de neononano, ácidos n-decano, ácidos e-propilo-heptano, ácidos neodecano o ácidos versáticos 10, ácidos versáticos 911, ácidos versáticos 1519, ácidos láuricos, ácidos tridecanos, ácidos de palmitina o ácidos de estearina. De los distintos ácidos de isononano, que según el método de la invención pueden ser transvinilizados, se ha de mencionar el ácido 3,5,5-tri-metilo-hexano, que es accesible por la hidroformilación de di-isobutilos al correspondiente 3,5,5-tri-metilo-hexanal y la subsiguiente oxidación. Si se convierte el di-isobutilo con monóxido de carbono y agua en presencia de catalizadores fuertemente ácidos, se obtiene en la mayor parte ácido 2,2,4,4-tetra-metilo-pentano, que también se denomina ácido de neononano. Ácidos de pivalina, ácidos de neononano, ácidos de neodecano o ácidos versáticos 10, ó los ácidos versáticos 911, una mezcla de ácidos carbónicos C9 hasta C11 isoméricos, y ácidos versáticos 1519, una mezcla de ácidos carbónicos C15 hasta C19 isoméricos, son ácidos carbónicos altamente ramificados que portan tres restos de alquilo en el átomo de carbono contiguo al grupo de carboxilos y que poseen una denominada neo-estructura. A pesar de la alta ramificación en la cercanía del grupo de carboxilos, estos neo-ácidos pueden ser convertidos en el correspondiente éster vinílico con muy altos rendimientos. Los ácidos versáticos son un nombre de marca de Shell.

(0028) Además de ello, pueden convertirse también los ácidos carbónicos, como ácidos benzoicos ó ácidos carbónicos de naftalina, o ácidos carbónicos alifáticos no saturados, como ácidos acrílicos, ácidos crotónicos o ácidos de metacrilatos en el derivado vinílico. Los ácidos carbónicos líquidos pueden emplearse directamente en el método conforme a la invención. Los ácidos carbónicos sólidos se disuelven en un disolvente, por ejemplo, toluol, THF, dioxano o éter cíclico, o directamente en el reactivo de transvinilización, y se emplean como solución en la reacción de transvinilización. Como reactivo de transvinilización $R^1-C(O)O-CH = CH_2$ son adecuados todos los ésteres vinílicos que están disponibles económicamente en medidas industriales en grandes cantidades. En general, R^1 significa un resto alifático, cicloalifático o aromático. El resto orgánico R^1 contiene normalmente desde 1 hasta 20 átomos de carbono. Preferiblemente, se usa acetato vinílico con R^1 igual a metilo o propionato vinílico con R^1 igual a etilo, pero también ésteres vinílicos de ácidos carbónicos superiores como el laurato vinílico con R^1 igual a undecilo.

(0029) La elección del reactivo de transvinilización depende de las características físicas de los ácidos carbónicos $R-C(O)OH$ a ser derivatizados y de los reactivos $R^1-C(O)O-CH$ y $R-C(O)O-CH = CH_2$ formados, y se rige según mediante qué método se puede separar la mezcla de reacción en los distintos componentes de forma adecuada.

Normalmente, el reactivo de transvinilización $R^1-C(O)O-CH=CH_2$ obtenido y los ácidos carbónicos empleados $R-C(O)OH$ obtenidos son conducidos de nuevo a la reacción de transvinilización. El ácido carbónico $R^1-C(O)O-CH$ formado mediante la reacción de transvinilización se separa en el procesamiento de la mezcla de reacción y el éster vinílico deseado $R-C(O)O-CH=CH_2$ se continua limpiando. Normalmente, la mezcla de reacción obtenida mediante la destilación se procesa, un procesamiento mediante cristalización o precipitación no queda excluido, pero sí limitado a determinados casos aislados.

(0030) Igualmente, se ha demostrado que es adecuado, en el reprocesamiento de la mezcla de reacción y en la siguiente limpieza del éster vinílico deseado, el empleo de un inhibidor, como hidroquinona, metoxi-hidroquinona, terciario-butilo-catecol o fenotiacina. El catalizador de transvinilización que se produce en el reprocesamiento de la mezcla de reacción se reconduce a continuación de nuevo a la reacción de transvinilización, dado el caso, después de añadir catalizador nuevo o ligandos nuevos.

(0031) En referencia al empleo del ácido carbónico $R-C(O)OH$, el reactivo de transvinilización $R^1-C(O)O-CH=CH_2$ puede ser empleado en una relación molar de 0,1 a 1 hasta 10 a 1, preferiblemente de 0,2 a 1 hasta 5 a 1. Su cantidad se rige igualmente según las propiedades físicas de las sustancias empleadas y los reactivos formados y después, según el modo en que la mezcla de reacción se puede procesar lo más ventajosamente posible.

(0032) El acetato vinílico ha demostrado ser ventajoso como reactivo de transvinilización a causa de la disponibilidad económica, de su punto de ebullición y del punto de ebullición de los ácidos acéticos que se forman en la reacción de transvinilización, especialmente, en la transvinilización de ácidos carbónicos con cinco y más átomos de carbono, como por ejemplo, de ácidos n-valéricos, ácidos 2-metilo-butíricos, ácidos 3-metilo-butíricos, ácidos de pivalina, ácidos n-heptano, ácidos 2-metilo-hexano, ácidos n-octano, ácidos 2-etilo-hexano, ácidos n-nonano, ácidos de isononano, ácidos de neononano, ácido 3,5,5-tri-metilo-hexano, ácido n-decano, ácido 2-propilo-heptano, ácido neodecano, o ácidos versáticos 10, ácidos versáticos 911, ácidos versáticos 1519, ácidos láuricos, ácidos tridecanos, ácidos de palmitina, ácidos de estearina ó ácido benzoico ó ácido de naftalina-carbono. Sin embargo, también la transvinilización de ácidos carbónicos como ácido propiónico, ácido n-butírico, ácido iso-butírico, ácido acrílico, ácido crotonico ó ácido metacrílico es posible según el método conforme a la invención con el acetato vinílico. Referido al empleo de ácido carbónico molar, el acetato vinílico normalmente se emplea en exceso molar de hasta 10 a 1, preferiblemente de hasta 5 a 1. La mezcla de reacción se procesa normalmente destilativamente. El acetato vinílico en exceso, el ácido acético formado el éster vinílico deseado se retiran como componentes volátiles y se separan. Como residuo permanece el ácido carbónico empleado junto con el catalizador de transvinilización. El residuo con contenido en catalizador se conduce después de un opcional esclusado hacia fuera de una corriente parcial que contiene residuos de destilación, de nuevo, a la reacción de transvinilización, dado el caso, después de añadir catalizador nuevo o nuevos ligandos.

(0033) Igualmente, es posible usar el acetato vinílico en exceso molar de hasta 0,1 a 1, preferiblemente hasta 0,2 a 1, referido al ácido carbónico molar empleado. Mediante ello, se reduce el esfuerzo de la separación del acetato vinílico.

(0034) Como catalizador de transvinilización pueden usarse complejos de metal de transición del grupo del platino, rutenio, osmio, iridio, paladio y platino, que están modificados con un ligando de nitrógeno orgánico o ligando de fósforo orgánico dentado o multidentado. La concentración total del metal de transición o de los metales de transición, cuando se usa una mezcla de los mismos, asciende, en general, a 0,005 hasta 1,5% en mol, preferiblemente de 0,01 hasta 1,0% en mol, y especialmente de 0,02 hasta 0,6% en mol, respectivamente referidos al compuesto de partida empleado por defecto, es decir, referido al ácido carbónico empleado $R-C(O)OH$ o referido al reactivo de transvinilización empleado $R^1-C(O)O-CH=CH_2$. Aunque es posible emplear como catalizador el compuesto complejo de ligando del metal de transición formado estequiométricamente, se suele trabajar normalmente en presencia de ligandos en exceso, es decir, ligandos que no han entrado en un enlace complejo con el metal de transición. Por cada mol de metal de transición se usan 1 hasta 40, preferiblemente 3 hasta 30 moles de ligando. Han demostrado ser especialmente adecuadas las relaciones molares del metal de transición respecto al ligando en el ámbito de 1:3 hasta 1:10. Como ligandos de nitrógeno orgánico dentados se adecúan, por ejemplo, piridina, quinoleína, picolina isomérica de posición, lutidina isomérica de posición, colidinas, anilinas, las toluidinas isoméricas de posición, xilidinas isoméricas de posición, N-metiloanilina o amidas alifáticas y aromáticas, como N,N-dimetiloformamida, acetanilida o N-metilo-2-pirrolidona; como ligandos de fósforo orgánico dentados se adecúan, por ejemplo, tri-alquilo-fosfina como tri-butilo-fosfina o tri-octilo-fosfina, tri-arilo-fosfina como tri-fenilo-fosfina o tri-olilo-fosfina, tri-ciclo-alquilo-fosfina como tri-ciclo-hexilo-fosfina, alquilo-arilo-fosfina como mono-butilo-difenilo-fosfina o di-propilo-fenilo-fosfina, ciclo-alquilo-arilo-fosfina, tri-alquilo-fosfita o tri-arilo-fosfita como tri-fenilo-fosfita o tri-naftilo-fosfita. Como ligandos de nitrógeno orgánico o ligandos de fósforo orgánico multidentados se adecúan P,P,P',P'-tetra-fenilo-1,2-di-fosfino-etano, 4,7-di-fenilo-1,10-feantrolina, 5-cloro-1,10-fenantrolina, 3,4,7,8-tetra-metilo-1,10-fenantrolina, 2,9,4,7-tetra-metilo-1,10-feantrolina, 2,9-di-metilo-4,7-di-fenilo-1,10-feantrolina, 2,9-di-metilo-1,10-feantrolina, 4,4'-di-fenilo-2,2'-bipiridil, 4-metilo-1,10-fenantrolina, 2,2'-bi-quinoleína o 5-metilo-1,10-fenantrolina.

(0035) El complejo de ligando de metal de transición no necesita estar compuesto uniformemente, sino que puede estar compuesto, por ejemplo, de una mezcla de compuestos complejos de ligandos de metal de transición que se diferencian en el tipo de los ligandos y/o del metal de transición. Igualmente, el ligando libre contenido en la solución orgánica puede estar compuesto de una mezcla de distintos ligandos de nitrógeno orgánico o ligandos de

fósforo orgánico dentados o multidentados. El catalizador de transvinilización se forma normalmente del metal de transición de un compuesto de metal de transición o de correspondientes mezclas y del ligando de nitrógeno orgánico dentado o multidentado, ligando de fósforo orgánico o mezclas correspondientes bajo las condiciones de la reacción de transvinilización en la mezcla de reacción.

5

(0036) Igualmente es posible producir el catalizador de transvinilización aisladamente en una reacción de preformación. Como disolvente adecuado, en los que se lleva a cabo la preformación, el reactivo de transvinilización puede usar el ácido carbónico empleado a ser vinilizado o una mezcla de los mismos. Las condiciones del paso de preformación se corresponden en general con las condiciones de la reacción de transvinilización. Las condiciones de preformación pueden ajustarse al ponerse en marcha el proceso de transvinilización, de manera que la entrada del reactivo de transvinilización y del ácido carbónico empleado a ser vinilizado en el recipiente de reacción se produce en el momento en que se ha formado el catalizador de transvinilización activo en la solución orgánica proporcionada. Si el catalizador complejo de ligando del metal de transición se añade durante el proceso en marcha, entonces hay que producir en un paso de preformación individual primeramente una solución del catalizador complejo del ligando de metal de transición activo, que a continuación se añade al proceso como solución nueva. De este modo, en el paso de preformación se usa como disolvente el reactivo de transvinilización, el ácido carbónico empleado a ser vinilizado o una mezcla de los mismos. También durante el paso de preformación, el ligando puede emplearse en exceso, de manera que las relaciones molares mencionadas previamente entre el metal de transición y el ligando se ajustan durante la reacción de transvinilización.

10

15

20

(0037) Como catalizador de transvinilización pueden usarse igualmente complejos de metal de transición no modificados que contienen al menos un metal de transición elegidos del grupo del rutenio, osmio, rodio, iridio, paladio y platino, que no portan ningún ligando de nitrógeno orgánico o ligando de fósforo de órgano dentado o multidentado. Se puede suponer que, bajo las condiciones de la reacción de transvinilización, el complejo de metal de transición activo se forma de las etapas previas del catalizador empleadas, como los metales de transición, los carbonilos de metal de transición, los carboxilatos de metal de transición, los halogenuros de metal de transición o los acetilo-acetonatos de metal de transición. Dado el caso, en el empleo de los complejos de metal de transición no modificados se añade monóxido de carbono. Especialmente, los catalizadores de rutenio se usan en una forma no modificada.

25

30

(0038) En el empleo de complejos de metal de transición no modificados puede demostrar ser ventajoso añadir un metal de transición activo en redox del grupo Ib del sistema periódico de los elementos, así como un compuesto de metal alcalino. Como metal de transición activo en redox es adecuado por ejemplo el cobre en forma de halogenuros del cobre bivalente. Como compuestos de metal alcalinos se usan preferiblemente compuestos de litio, por ejemplo, carboxilatos de litio, como acetato de litio o propionato de litio, carbonato de litio, carbonato de hidrógeno de litio, cloruro de litio o hidróxido de litio. Un catalizador de transvinilización adecuado puede formarse, por ejemplo, de las etapas previas del paladio-cloruro, cobre(II)bromuro y litio-acetato. La formación del catalizador de transvinilización activo de las etapas previas adecuadas se lleva a cabo en el recipiente de reacción bajo las condiciones de reacción. Una preformación del catalizador, o al inicio en el recipiente de reacción o en un recipiente separado, es también posible.

35

40

(0039) El metal de transición del grupo del platino se emplea como metal o como compuesto. En la forma metálica se usa como partícula finamente dispersada o en una capa fina sobre un portador, como carbón activo, calcio-carbonato, aluminio-silicato, óxido de aluminio, precipitados. Como compuestos de metal de transición se adecúan sales del ácido carbónico empleado a ser vinilizado o sales de los ácidos carbónicos correspondientemente formados, como por ejemplo, acetatos, propionatos, butiratos, 2-etilo-hexanoatos o isononanoatos. Además se pueden emplear sales de ácidos de hidrógeno o ácidos de oxígeno inorgánicos, como nitratos o sulfatos, los distintos óxidos o también compuestos de carbonilo o compuestos complejos como compuestos de ciclo-octadienilos o acetilo-acetonatos. Son posibles los compuestos de metales de transición de halógenos, sin embargo, se tienen menos en cuenta por el comportamiento corrosivo de los iones de halógenos.

45

50

(0040) Preferiblemente se usan compuestos de paladio o compuestos de rutenio, especialmente sus acetatos, propionatos, butiratos, 2-etilo-hexanoatos, isononanoatos, acetilo-acetonatos, triflatos, tri-fluor-acetatos o carbonilos como $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ ó $[-\text{Ru}(\text{CO})_2\text{OAC}]_n$.

55

(0041) El arrastrado líquido del recipiente de reacción se descarga a continuación mediante etapas de descarga de presión a una presión normal y se procesa en adicionales dispositivos de separación. Se puede demostrar que es adecuado enfriar el arrastrado de reacción líquido primeramente a una temperatura que reduce la formación de productos en forma de gas en la etapa de descarga. De este modo, dado el caso, las proporciones en forma de gas que se forman son separadas y la fase líquida que se obtiene se continúa procesando. La mezcla de reacción líquida que contiene el reactivo de transvinilización, el ácido carbónico que se forma, el éster vinílico deseado, el ácido carbónico empleado y el catalizador de transvinilización se separa y las corrientes del producto individuales son disociadas, y el reactivo de transvinilización obtenido se conduce normalmente de nuevo al recipiente de reacción y el ácido carbónico formado del proceso se elimina y el éster vinílico deseado se sigue limpiando. El catalizador de transvinilización se acumula en el componente de reacción menos volátil, y dado el caso, se conduce de nuevo, después del esclusado hacia fuera de una corriente parcial que contiene residuos de destilación, al recipiente de reacción. Dependiendo de las propiedades físicas del reactivo, se puede tratar, en

60

65

relación con el componente menos volátil, por ejemplo, de los ácidos empleados no convertidos, los ácidos carbónicos formados o del reactivo de transvinilización. Igualmente es posible, pasar el arrastrado líquido del recipiente de reacción directamente a un dispositivo de separación, que se somete a presión, y las corrientes de producto que se obtienen se siguen procesando de forma separada.

(0042) En el caso del acetato vinílico como reactivo de transvinilización, se ha demostrado que es adecuado, descargar la mezcla de reacción a una presión normal y procesarla destilativamente. El acetato vinílico, el ácido acético formado y el éster vinílico deseado se separan como componentes volátiles del ácido carbónico empleado no convertido, que contienen el catalizador de transvinilización. Los componentes volátiles retirados son separados exclusivamente destilativamente en acetato vinílico, ácido acético y el éster vinílico deseado. El acetato vinílico se devuelve al recipiente de reacción, el ácido acético se esclusa y el éster vinílico deseado se continua limpiando. El ácido carbónico empleado que contiene el catalizador de alto punto de ebullición se devuelve al circuito del catalizador de nuevo. Del circuito del catalizador se retira, dado el caso, una corriente parcial con contenido de un alto punto de ebullición, así como se añade catalizador nuevo, dado el caso, en forma preformada o solamente ligando nuevo.

(0043) El método preferible conforme a la invención se explica a continuación en base al esquema del principio según la Figura 1 para el caso, en el cual el ácido carbónico empleado sea el menos volátil y en el procesamiento de la mezcla de reacción resulta como residuo volátil pesado. El método conforme a la invención no queda, sin embargo, limitado a la forma de ejecución representada en el dibujo y se puede aplicar con éxito a aquellas formas de ejecución en las cuales cualquier reactivo resulte como componente volátil pesado.

(0044) El reactivo de transvinilización $R^1-C(O)O-CH=CH_2$ se conduce a través del conducto (1) y el ácido carbónico empleado a ser vinilizado $R-C(O)OH$ se conduce a través del conducto (2) en un recipiente de mezcla (3), a partir del cual la mezcla se dirige a través del conducto (4) en el recipiente de reacción (5). El arrastrado de reacción líquido se proporciona a través del conducto (6) en un recipiente de descarga (7), en el cual se descarga a una presión normal. Dado el caso, el arrastrado de reacción líquido se conduce y se enfría primeramente en un dispositivo de enfriamiento (7') (representado de forma punteada) y se proporciona a través del conducto (6) en el recipiente de descarga (7), para mantener todos los componentes líquidos durante la descarga. La fase gaseosa que se forma, dado el caso, se evacua a través del conducto (8) y la fase líquida que se forma se proporciona a través del conducto (9) en el recipiente de separación (10). En el recipiente de separación (10) se lleva a cabo una separación en una fracción volátil enriquecida con el reactivo de transvinilización $R^1-C(O)O-CH=CH_2$, con el ácido carbónico formado $R^1-C(O)OH$ y el éster vinílico deseado $R-C(O)O-CH=CH_2$, que se une a través del conducto (11) con las proporciones volátiles incorporadas de la etapa de descarga, dado el caso, a través del conducto (8) y se conduce a través del conducto (12) en el recipiente de separación (13). El reactivo de transvinilización separado en el recipiente de separación (13) se devuelve a través del conducto (14) y se une con el reactivo de transvinilización $R^1-C(O)O-CH=CH_2$ incorporado a través del conducto (1). El ácido carbónico $R^1-C(O)OH$ que se forma durante la reacción de transvinilización y que resulta en el recipiente de separación (13), así como el éster vinílico deseado $R-C(O)O-CH=CH_2$ se evacúan a través del conducto (15) y se proporcionan en el recipiente de separación (16), desde el cual fluyen el ácido carbónico formado $R^1-C(O)OH$ a través del conducto (17) y el éster vinílico deseado $R-C(O)O-CH=CH_2$ a través del conducto (18). El éster vinílico que se obtiene a través del conducto (18) puede ser sometido a una limpieza fina (que no se muestra en la Fig. 1).

(0045) La fracción menos volátil obtenida en el recipiente de separación (10), que en una forma de ejecución preferible contiene los ácidos carbónicos empleados $R-C(O)OH$ no convertidos y el catalizador de transvinilización, se evacúa a través del conducto (19), y dado el caso, se devuelve después del esclusado hacia fuera de una corriente lateral que contiene residuos de destilación a través del conducto (20) (representado de forma punteada) como circuito de catalizador a través del conducto (21). En el circuito del catalizador se añade a través del conducto (22), dado el caso, catalizador nuevo (representado de forma punteada), dado el caso, en forma preformada, o ligando nuevo y la mezcla se suministra a partir del catalizador antiguo y del nuevo a través del conducto (23) en el recipiente de mezcla (3). Tanto en la parte de reacción como también en la parte del procesamiento se puede añadir también en los lugares adecuados un inhibidor (no mostrado en la Fig. 1). Como recipientes de separación (10), (13) y (16) se adecúan para las operaciones de separación aparatos convencionales, como un evaporador de capa delgada, un evaporador de vía corta o una columna de destilación. Las condiciones de temperatura y presión a ser ajustadas se orientan según los componentes presentes en la mezcla de reacción a ser procesada y pueden ser determinadas mediante ensayos de rutina. El dimensionado de los recipientes de separación, así como la necesidad y el número de las etapas de separación, se pueden determinar igualmente mediante ensayos de rutina o simulaciones.

(0046) La invención se describe en los siguientes ejemplos en detalle, sin embargo, no queda limitada a las formas de ejecución descritas.

Ejemplos

(0047) Para llevar a cabo los siguientes ejemplos se usó el modelo experimental según la Figura 1. En el recipiente de muestra (3) se mezcló a través del conducto (1) el acetato vinílico (ejemplos 1-7, 15-22) o el propionato vinílico (ejemplos 8-14) incorporados, a través del conducto (2) el ácido carbónico empleado a ser vinilizado $R-C(O)OH$ y a través del conducto (23) se mezcló una solución de catalizador y a través del conducto (4) se bombeó en el

recipiente de reacción (5) conformado como tubo de corriente. La mezcla de reacción líquida extraída a través del conducto (6) se descargó en el recipiente de descarga (7) a una presión normal. De este modo, las proporciones en forma de gas formadas, el acetato vinílico o el propionato vinílico y el ácido acético formado o el ácido propiónico obtenidos, se retiraron a través del conducto (8). El arrastrado líquido evacuado a través del conducto (9) se analizó por vía cromatográfica en fase gaseosa.

(0048) Los ácidos carbónicos empleados R-C(O)OH para la transvinilización, las condiciones de reacción ajustadas en el recipiente de reacción (5), así como los rendimientos de espacio-tiempo determinados por el análisis por vía cromatográfica en fase gaseosa de los ésteres vinílicos deseados R-C(O)O-CH = CH₂ se resumen en la siguiente tabla 1-7. La solución de catalizador se preparó mediante la mezcla de la etapa previa del catalizador acetato de paladio Pd(OAc)₂ con el ligando 1,10-fenantrolina que contiene nitrógeno, doblemente dentado (ejemplos 1-16, 21-24) o 2,2'-bipiridil (ejemplos 17, 18) en una mezcla de acetato vinílico o propionato vinílico y el respectivo ácido carbónico empleado. En los ejemplos 19 y 20 se usó el complejo [Ru(CO)₂OAc]_n como etapa previa de catalizador. En los ejemplos 21-23 se empleó acetato vinílico en exceso molar, referido al empleo de ácido carbónico molar. La formación del catalizador activo se llevó a cabo en el recipiente de reacción bajo condiciones de reacción. La indicación de la proporción molar para la etapa previa del catalizador hace referencia al mol de paladio, o al mol de rutenio. El ácido de iso-nonano empleado se basó en la hidroformilación de diisobutilo con una oxidación subsiguiente del aldehído correspondiente y contenía en su mayor parte 3,5,5-ácido de tri-metilo-hexano.

Tabla 1: Condiciones y resultados de la producción continua de ésteres vinílicos en el tubo de flujo con acetato vinílico como reactivo de transvinilización a una presión elevada

(Pd(OAc)₂/1,10-fenantrolina)

Ejemplo nº	1	2	3	4	5	6	7
Ácido carbónico R-C(O)OH	Ácido iso-nonano (ácido 3,5,5-tri-metilo-hexano)	Ácido benzóico	Ácido de pivalina	Ácido neo-decano	Ácido 2-etilo-hexano	Ácido de heptano	Ácido láurico
Tiempo de espera [min]	75	75	75	75	75	75	75
Volumen del reactor [ml]	100	100	100	100	100	100	100
Temperatura [°C]	140	140	140	140	140	140	140
Presión [MPa]	2	2	2	2	2	2	2
Relación molar ácido carbónico: acetato vinílico: etapa previa catalizador	1,0:5,0:0,0010	1,0:8,0:0,0010	1,0:5,0:0,0010	1,0:5,0:0,0010	1,0:5,0:0,0010	1,0:5,0:0,0010	1,0:8,0:0,0010
Relación molar etapa previa catalizador:ligando	1:8	1:8	1:8	1:8	1:8	1:8	1:8
Etapas previa catalizador	Pd(OAc) ₂	Pd(OAc) ₂	Pd(OAc) ₂	Pd(OAc) ₂	Pd(OAc) ₂	Pd(OAc) ₂	Pd(OAc) ₂
Ligando	1,10-fenantrolina	1,10-fenantrolina	1,10-fenantrolina	1,10-fenantrolina	1,10-fenantrolina	1,10-fenantrolina	1,10-fenantrolina
Ácido carbónico [g/h]	19,8	11,7	14,2	23,4	18,5	17,2	16,6
Acetato vinílico [g/h]	53,9	65,8	59,9	58,4	55,4	57,0	56,9
Etapas previa catalizador [mg/h]	28,1	21,5	31,2	30,5	28,9	29,7	18,5
Ligando [mg/h]	180,6	137,8	200,6	195,6	185,4	190,8	119,1
Conversión [%]	83	86	81	72	82	80	74
Rendimiento [%]	80	81	74	65	77	76	68
Selectividad [%]	97,0	94,4	91,3	89,9	93,5	95,0	91,9
Rendimiento espaciotiempo [g/L:h]	185	115	132	175	168	157	128

Tabla 2: Condiciones y resultados de la producción continua de ésteres vinílicos en el tubo de flujo con propionato vinílico como reactivo de transvinilización a una presión elevada

(Pd(OAc)₂/1,10-fenantrolina)

Ejemplo nº	8	9	10	11	12	13	14
Ácido carbónico R-C(O)OH	Ácido iso-nonano (ácido 3,5,5-tri-metilo-hexano)	Ácido benzóico	Ácido de pivalina	Ácido neo-decano	Ácido 2-etilo-hexano	Ácido de heptano	Ácido láurico
Tiempo de espera [min]	75	75	75	75	75	75	75
Volumen del reactor [ml]	100	100	100	100	100	100	100
Temperatura [°C]	140	140	140	140	140	140	140
Presión [MPa]	2	2	2	2	2	2	2
Relación molar ácido carbónico: propionato vinílico: etapa previa catalizador	1,0:5:0:0,0010	1,0:8:0:0,0010	1,0:5:0:0,0010	1,0:5:0:0,0010	1,0:5:0:0,0010	1,0:5:0:0,0010	1,0:8:0:0,0010
Relación molar etapa previa catalizador:ligando	1:8	1:8	1:8	1:8	1:8	1:8	1:8
Etapas previa catalizador	Pd(OAc) ₂	Pd(OAc) ₂	Pd(OAc) ₂	Pd(OAc) ₂	Pd(OAc) ₂	Pd(OAc) ₂	Pd(OAc) ₂
Ligando	1,10-fenantrolina	1,10-fenantrolina	1,10-fenantrolina	1,10-fenantrolina	1,10-fenantrolina	1,10-fenantrolina	1,10-fenantrolina
Ácido carbónico [lg/h]	17,6	10,1	12,4	18,8	16,4	15,2	14,6
Propionato vinílico [g/h]	55,6	66,3	61,0	54,6	57,0	58,4	58,3
Etapas previa catalizador [mg/h]	24,9	18,6	27,4	24,5	25,6	26,2	16,4
Ligando [mg/h]	160,2	119,3	175,7	157,3	164,1	168,2	105,0
Conversión [%]	80	82	77	69	75	76	69
Rendimiento [%]	77	77	71	61	75	72	63
Selectividad [%]	96,1	93,9	92,2	88,4	94,9	94,7	91,3
Rendimiento espacio-tiempo [g/L.h]	158	94	110	132	145	131	104

Tabla 3: Condiciones y resultados de la producción continua de ésteres vinílicos en el tubo de flujo con acetato vinílico como reactivo de transvinilización a una presión normal (Comparación) (Pd(OAc)₂/1,10-fenantrolina)

5

Ejemplo n°	15 (Comparación)	16 (Comparación)
Ácido carbónico R-C(O)OH	Ácido iso-nonano (ácido 3,5,5-tri-metilo-hexano)	Ácido 2-etilo-hexano
Tiempo de espera [min]	75	75
Volumen del reactor [ml]	100	100
Temperatura [°C]	140	140
Presión [MPa]	Presión normal	Presión normal
Relación molar ácido carbónico: acetato vinílico: etapa previa catalizador	1,0:5,0:0,0010	1,0:5,0:0,0010
Relación molar etapa previa catalizador:ligando	1:8	1:8
Etapa previa catalizador	Pd(OAc) ₂	Pd(OAc) ₂
Ligando	1,10-fenantrolina	1,10-fenantrolina
Ácido carbónico [[g/h]	19,8	18,5
Acetato vinílico [g/h]	53,9	55,4
Etapa previa catalizador [mg/h]	28,1	28,9
Ligando [mg/h]	1,10-fenantrolina	1,10-fenantrolina
Ácido carbónico [g/h]	19,8	18,5
Acetato vinílico [g/h]	53,9	55,4
Etapa previa catalizador [mg/h]	28,1	28,9
Ligando [mg/h]	180,6	185,4
Conversión [%]	75	79
Rendimiento [%]	72	65
Selectividad [%]	96,5	82,7
Rendimiento espacio-tiempo [g/L h]	167	143

10 Tabla 4: Condiciones y resultados de la producción continua de ésteres vinílicos en el tubo de flujo con acetato vinílico como reactivo de transvinilización a una presión elevada (Pd(OAc)₂/2,2'-bipiridil)

Ejemplo n°	17	18
Ácido carbónico R-C(O)OH	Ácido iso-nonano (ácido 3,5,5-tri-metilo-hexano)	Ácido 2-etilo-hexano
Tiempo de espera [min]	75	75
Volumen del reactor [ml]	100	100
Temperatura [°C]	140	140
Presión [MPa]	2	2
Relación molar ácido carbónico: acetato vinílico: etapa previa catalizador	1,0:5,0:0,0010	1,0:5,0:0,0010
Relación molar etapa previa catalizador:ligando	1:8	1:8
Etapa previa catalizador	Pd(OAc) ₂	Pd(OAc) ₂
Ligando	2,2'-bipiridil	2,2'-bipiridil
Ácido carbónico [[g/h]	19,8	18,5
Acetato vinílico [g/h]	53,9	55,4
Etapa previa catalizador [mg/h]	28,1	28,9
Ligando [mg/h]	156,5	160,7
Conversión [%]	64	67
Rendimiento [%]	63	60
Selectividad [%]	97,3	89,8
Rendimiento espacio-tiempo [g/L h]	144	131

15

Tabla 5: Condiciones y resultados de la producción continua de ésteres vinílicos en el tubo de flujo con acetato vinílico como reactivo de transvinilización a una presión elevada ($[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{OAc}]_n$)

5

Ejemplo nº	19	20
Ácido carbónico R-C(O)OH	Ácido iso-nonano (ácido 3,5,5-tri-metilo-hexano)	Ácido 2-etilo-hexano
Tiempo de espera [min]	75	75
Volumen del reactor [ml]	100	100
Temperatura [°C]	140	140
Presión [MPa]	2	2
Relación molar ácido carbónico: acetato vinílico: etapa previa catalizador	1,0:5,0:0,0010	1,0:5,0:0,0010
Etapa previa catalizador	$[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{OAc}]_n$	$[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{OAc}]_n$
Ácido carbónico [[g/h]	19,8	18,5
Acetato vinílico [g/h]	53,9	55,4
Etapa previa catalizador [mg/h]	27,1	27,8
Ligando [mg/h]	-	-
Conversión [%]	28	38
Rendimiento [%]	27	32
Selectividad [%]	94,8	84,7
Rendimiento espacio-tiempo [g/L·h]	61	70

10

Tabla 6: Condiciones y resultados de la producción continua de ésteres vinílicos en el tubo de flujo con acetato vinílico como reactivo de transvinilización y uso de los ácidos carbónicos empleados en exceso a una presión elevada ($\text{Pd}(\text{OAc})_2/1,10$ -fenantrolina)

15

Ejemplo nº	21	22
Ácido carbónico R-C(O)OH	Ácido iso-nonano (ácido 3,5,5-tri-metilo-hexano)	Ácido 2-etilo-hexano
Tiempo de espera [min]	75	75
Volumen del reactor [ml]	100	100
Temperatura [°C]	140	140
Presión [MPa]	2	2
Relación molar ácido carbónico: acetato vinílico: etapa previa catalizador	1,0:2,0:0,001	1,0:0,2:0,001
Relación molar etapa previa catalizador:ligando	1:8	1:8
Etapa previa catalizador	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$
Ligando	1,10-fenantrolina	1,10- fenantrolina
Ácido carbónico [[g/h]	65,1	65,0
Acetato vinílico [g/h]	7,1	7,8
Etapa previa catalizador [g/h]	0,0924	0,1012
Ligando [g/h]	0,5935	0,6497
[a] Conversión [%] ^[a]	19	18
Rendimiento [%] ^[a]	18	17
Selectividad [%]	96,3	94,4
Rendimiento espacio-tiempo [g/L·h]	139	141

^[a] referido al empleo de ácido carbónico R-C(O)-OH

20

Tabla 7: Condiciones y resultados de la producción continua de ésteres vinílicos en el tubo de flujo con acetato vinílico como reactivo de transvinilización y uso de los tiempos de espera por debajo de 1 h a una presión elevada (Pd(OAc)₂/1,10-fenantrolina)

5

Ejemplo nº	23	24
Ácido carbónico R-C(O)OH	Ácido iso-nonano (ácido 3,5,5-tri-metilo-hexano)	Ácido iso-nonano (ácido 3,5,5-tri-metilo-hexano)
Tiempo de espera [min]	11	11
Volumen del reactor [ml]	200	200
Temperatura [°C]	150	140
Presión [MPa]	2	2
Relación molar ácido carbónico: acetato vinílico: etapa previa catalizador	1,00:0,33:0,00165	1,00:5,00:0,002
Relación molar etapa previa catalizador: ligando	1:5	1:8
Etapa previa catalizador	Pd(OAc) ₂	Pd(OAc) ₂
Ligando	1,10-fenantrolina	1,10- fenantrolina
Ácido carbónico [[g/h]	838,2	263,7
Acetato vinílico [g/h]	150,5	717,4
Etapa previa catalizador [g/h]	1,9621	0,7483
Ligando [g/h]	7,8752	4,8051
Conversión [%] ^[a]	25	75
Rendimiento [%] ^[a]	24	74
Selectividad [%]	97,8	98,5
Rendimiento espacio-tiempo [g/L·h]	1193	1134
^[a] referido al empleo de ácido carbónico R-C(O)-OH		

10 (0049) Como muestran los resultados de las tablas 1, 2, 4 y 5, se obtienen muy altos rendimientos espacio-tiempo en la reacción de transvinilización que funciona de forma continua en el estado estacionario, que con el método conocido de la destilación reactiva no se pueden conseguir eliminando de forma continua el acetato vinílico y el ácido acético del acto de la reacción. Además los métodos conocidos requieren un alto empleo de acetato vinílico, habida cuenta que durante la destilación reactiva hay que emplear una gran cantidad de acetato vinílico y se ocupa un gran volumen de reacción.

15 (0050) Igualmente, como muestran los resultados detallados en la tabla 3, se puede obtener también altos rendimientos espacio-tiempo en una reacción que se lleva a cabo bajo una presión normal. También cuando se lleva a cabo la reacción de modo que el acetato vinílico se usa en defecto molar, se pueden obtener altos rendimientos espacio-tiempo del éster vinílico deseado (tabla 6). Según la tabla 7, los tiempos de espera pueden ajustarse en el tubo de flujo por debajo de 1 hora, de manera que los estados de funcionamiento se pueden ajustar con una alta carga, que posibilitan un aumento notable del rendimiento espacio-tiempo.

25 (0051) El producto en bruto que se obtiene en el recipiente de descarga (7) se proporciona a través del conducto (9) en un evaporador de capa delgada (10) del cual se retira a una temperatura de camisa de 95°C y a una presión inferior el producto de cabeza que contiene el acetato vinílico o el propionato vinílico, el ácido acético o el ácido propiónico y el correspondiente éster vinílico R-C(O)O-CH = CH₂. Esta corriente de producto se limpió con las proporciones en forma de gas del recipiente de descarga (7) y se guió a través del conducto (12) a la columna de destilación (13), en la cual la mezcla de producto se disoció en una fracción de cabeza del acetato vinílico o del propionato vinílico y en un producto residual del ácido acético o del ácido propiónico y en el correspondiente ácido vinílico R-C(O)O-CH = CH₂. La corriente que contiene el acetato vinílico o el propionato vinílico se devolvió a través del conducto (14) y el producto residual se proporcionó a través del conducto (15) a una columna de destilación (16) adicional, en la cual se retiró el ácido acético o el ácido propiónico como producto de cabeza. Como producto residual se obtuvo a través del conducto (18) el éster vinílico respectivo R-C(O)O-CH = CH₂. Las correspondientes condiciones de destilación se ajustaron en el evaporador de capa delgada (10) y en la columna de destilación (13) y (16) se ajustaron mediante una optimización rutinaria.

35 (0052) Del arrastrado líquido del evaporador de capa delgada (10) se devolvieron, referido a 100 partes de masa, aprox. 5-10 partes de masa de una corriente parcial que contienen residuos de destilación a través del conducto (20) excluido durante el resto como circuito de catalizador. A través del conducto (22) se añadió catalizador nuevo, correspondiente a las proporciones a ser ajustadas en el tubo de flujo (5). Se añadió el catalizador nuevo en la solución arrastrando acetato de paladio y 1,10-fenantrolina o 2,2'-bipiridil o [Ru(CO)₂OAc]_n en una mezcla de acetato vinílico o propionato vinílico y del ácido carboxílico empleado respectivo.

40

REIVINDICACIONES

- 1^a.- Método continuo, catalítico para la producción de un éster vinílico de la fórmula $R-C(O)O-CH = CH_2$ mediante la conversión de un ácido carbónico de la fórmula $R-C(O)OH$ con un reactivo de tranvinilización de la fórmula $R^1-C(O)O-CH = CH_2$, en la cual R y R¹ independientemente entre sí representan un resto alifático, cicloalifático o aromático, que se caracteriza por que la conversión se lleva a cabo a una temperatura de 90 hasta 160°C y a una presión de 0,8 hasta 8 MPa sin la retirada de un reactivo en presencia de un catalizador de metal de transición que contiene, al menos, un metal de transición del grupo del rutenio, osmio, rodio, iridio, paladio y platino, y a continuación, la mezcla de reacción obtenida se separa en sus componentes.
- 2^a.- Método según la reivindicación 1^a, que se caracteriza por que la conversión se lleva a cabo a una temperatura de 90 hasta 150°C, y especialmente, de 90°C hasta 140°C.
- 3^a.- Método según la reivindicación 1^a ó 2^a, que se caracteriza por que la conversión se produce a una presión de 0,8 hasta 2 MPa.
- 4^a.- Método según la reivindicación 3^a, que se caracteriza por que la conversión se lleva a cabo a una presión de 0,8 hasta 2 MPa y a una temperatura de 90 hasta 140°C.
- 5^a.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1^a hasta 4^a, que se caracteriza por que en el ácido carbónico de la fórmula $R-C(O)OH$ el resto R contiene desde 2 hasta 20 átomos de carbono.
- 6^a.- Método según la reivindicación 5^a, que se caracteriza por que el ácido carbónico de la fórmula $R-C(O)OH$ se elige del grupo del ácido propiónico, ácido n-butírico, ácido iso-butírico, ácido n-valérico, ácido 2-metilo-butírico, ácido 3-metilo-butírico, ácido de pivalina, ácido n-heptano, ácido 2-metilo-hexano, ácido 2-etilo-hexano, ácido n-octano, ácido n-nonano, ácido isononano, ácido neononano, ácido 3,5,5-tri-metilo-hexano, ácido n-decano, ácido 2-propilo-heptano, ácido neodecano, una mezcla de ácidos isoméricos C9 hasta C11, una mezcla de ácidos isoméricos C15 hasta C19, ácido láurico, ácido tridecano, ácido de palmitina, ácido de estearina, ácido benzóico, ácido de naftalina-carbono, ácido acrílico, ácido crotónico y ácido metacrílico.
- 7^a.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1^a hasta 4^a, que se caracteriza por que en el reactivo de tranvinilización de la fórmula $R^1-C(O)O-CH = CH_2$ el resto R¹ contiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono.
- 8^a.- Método según la reivindicación 7^a, que se caracteriza por que R¹ representa metilo, etilo o undecilo.
- 9^a.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1^a hasta 8^a, que se caracteriza por que el catalizador de metal de transición contiene ligandos de nitrógeno orgánico o ligandos de fósforo orgánico unidentados o multidentados combinados de forma compleja.
- 10^a.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1^a hasta 9^a, que se caracteriza por que la concentración total del metal de transición o de los metales de transición asciende a 0,005 hasta 1,5% en mol, preferiblemente de 0,01 hasta 1,0% en mol, y especialmente de 0,02 hasta 0,6% en mol, respectivamente referidos al compuesto de partida empleado por defecto.
- 11^a.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1^a hasta 10^a, que se caracteriza por que la proporción molar del metal de transición respecto al ligando de nitrógeno orgánico o al ligando de fósforo orgánico unidentado o multidentado asciende, preferiblemente, a 1:3 hasta 1:30.
- 12^a.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1^a hasta 11^a, que se caracteriza por que como metal de transición se usa paladio y como ligando de nitrógeno orgánico multidentado, 1,10-fenantrolina o 2,2'-bipiridil.
- 13^a.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1^a hasta 8^a, que se caracteriza por que el catalizador de metal de transición contiene adicionalmente un metal de transición activo en redox del grupo Ib del sistema periódico de los elementos y un compuesto de metal alcalino.
- 14^a.- Método según la reivindicación 13^a, que se caracteriza por que junto al metal de transición adicionalmente se usa cobre, como metal de transición activo en redox del grupo Ib del sistema periódico de los elementos y como compuesto de metal alcalino se usa un compuesto de litio elegido del grupo del litio-carboxilato, litio-carbonato, litio-hidrocarbonato, litio-cloruro y litio-hidróxido.
- 15^a.- Método según la reivindicación 14^a, que se caracteriza por que como metal de transición se usa paladio.
- 16^a.- Método según una o varias de las reivindicaciones 1^a hasta 15^a, que se caracteriza por que la conversión se lleva a cabo en un reactor de tubo.
- 17^a.- Método según la reivindicación 16^a, que se caracteriza por que el reactor de tubo está provisto de un recirculador, y dado el caso, de un intercambiador de calor.

Figura 1:

