

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 023 860**

51 Int. Cl.:

C07C 227/08 (2006.01)

C07C 229/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.01.2022** **PCT/FR2022/050165**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.08.2022** **WO22167748**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2022** **E 22708580 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.01.2025** **EP 4288410**

54 Título: **Procedimiento para la amonólisis de ácidos bromoalcanoicos**

30 Prioridad:

02.02.2021 FR 2100997

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

03.06.2025

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.00%)
51 Esplanade du Général de Gaulle La Défense
92800 Puteaux, FR

72 Inventor/es:

DEVAUX, JEAN-FRANÇOIS y
PEES, BERNARD

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 3 023 860 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la amonólisis de ácidos bromoalcanoicos

5 **[Campo técnico]**

La presente solicitud de patente se refiere a un procedimiento para la amonólisis de ácidos ω -bromoalcanoicos con el fin de fabricar los correspondientes ácidos ω -aminoalcanoicos, útiles como monómeros de poliamidas.

10 **[Técnica anterior]**

Se conocen procedimientos para la amonólisis de ácidos ω -bromoalcanoicos de fórmula $\text{Br}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ $n=9$ a 11 en ácido ω -aminoalcanoico $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{H}$ usando amoníaco.

15 El documento FR 988699 describe así la reacción del ácido 10-bromodecanoico con una solución acuosa de amoníaco al 25 % a 15 °C durante 6 días para formar ácido 10-aminodecanoico con un rendimiento del 77 %. La desventaja de este procedimiento es un tiempo de reacción muy largo.

El aumento de la temperatura permite acelerar la reacción, pero favorece las reacciones secundarias.

20 Por lo tanto, en el documento FR 928265, se informa de la reacción del ácido 11-bromoundecanoico llevada a cabo a 60 °C con una solución acuosa de amoníaco al 25 % durante 10 horas en un recipiente cerrado y, por lo tanto, a presión autógena. El rendimiento de esta reacción es del 53 % y, por lo tanto, muy bajo.

25 De hecho, cuando se lleva a cabo la amonólisis, se coproduce en particular amina secundaria de fórmula $\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{H}$ en una cantidad más o menos importante. Esta impureza es problemática en el uso de los ácidos ω -aminoalcanoicos para fabricar poliamidas, porque induce ramificaciones de cadenas. Dado que esta amina secundaria disminuye el rendimiento y es difícil de separar de la amina primaria deseada, se busca minimizar su formación.

30 La solicitud de patente CN 103804209 B describe en el ejemplo 3 la amonólisis del ácido 11-bromoundecanoico con amoníaco anhidro a una presión de 0.1 a 0.15 MPa en presencia de disolvente y de un catalizador de transferencia de fase. Este procedimiento permite reducir el tiempo de reacción a menos de 24 horas, pero funciona en un medio muy diluido y, por lo tanto, requiere grandes instalaciones industriales y presenta un rendimiento todavía bastante modesto, del 84.3 %.

35 La solicitud de patente EP 2 358 662 B1 propone reducir el tiempo de reacción para la amonólisis del ácido 11-bromoundecanoico, así como las reacciones secundarias, realizando la reacción con un perfil de temperatura creciente, sometiendo el medio de reacción a un aumento de temperatura en niveles regulares entre una temperatura inicial de 15 a 25 °C y una temperatura final de 26 a 40 °C.

Siempre se está a la búsqueda de soluciones técnicas que permitan minimizar la producción de amina secundaria y, al mismo tiempo, controlar el tamaño de las instalaciones.

45 **[Compendio de la invención]**

El objetivo de la invención es proponer una solución a uno o varios de los problemas mencionados anteriormente.

50 De hecho, la presente invención se basa en la comprobación inesperada de que el aumento del título de la solución acuosa de amoníaco por encima del 35 % en peso, asociado con un aumento de la presión por encima de la presión atmosférica, hace posible acelerar la reacción y, al mismo tiempo, controlar la cantidad de amina secundaria producida y, por lo tanto, aumentar el rendimiento.

55 Además, según un primer aspecto, la invención tiene por objeto un procedimiento para la fabricación de ácido ω -aminoalcanoico de fórmula $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, en la que n es un número entero de 9 a 11, mediante una reacción del correspondiente ácido bromoalcanoico con amoníaco, que comprende las siguientes etapas:

i) reacción del ácido ω -bromoalcanoico con una solución acuosa de amoníaco en exceso,

60 ii) separación del ácido ω -aminoalcanoico formado de la mezcla de reacción,

caracterizado por que la solución acuosa de amoníaco presenta una concentración del 35 al 70 % en masa y por que la etapa i) se lleva a cabo a una presión superior a la presión atmosférica, de 0.11 a 2.0 MPa absolutos.

65

Preferiblemente, la etapa i) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 0 y 60 °C. Se puede llevar a cabo a una temperatura constante o a una temperatura creciente. Cuando se lleva a cabo a una temperatura creciente, la etapa i) se puede llevar a cabo ventajosamente con una temperatura inicial que oscila entre 0 y 25 °C y una temperatura final que oscila entre 26 y 60 °C.

Preferiblemente, la solución acuosa de amoníaco presenta una concentración del 36 al 60 %, preferiblemente del 38 al 45 %, en masa.

Ventajosamente, la relación de masa entre el ácido ω -bromoalcanoico al inicio de la etapa i) y la solución acuosa de amoníaco es de 1:3 a 1:20.

La etapa i) del procedimiento según la invención se puede llevar a cabo en particular a una presión de 0.125 a 0.5 MPa absolutos, o incluso de 0.13 a 0.3 MPa absolutos.

El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo en modo continuo o en modo discontinuo.

Ventajosamente, el procedimiento según la invención comprende además una etapa iii) de lavado y evacuación de sustancias líquidas del ácido ω -aminoalcanoico obtenido al final de la etapa ii).

Asimismo, puede comprender además una etapa iv) de purificación del ácido ω -aminoalcanoico bruto obtenido al final de la etapa ii o iii), preferiblemente mediante recristalización en agua hirviendo.

Por otro lado puede comprender también una etapa v) de recuperación del ácido ω -aminoalcanoico residual en los diferentes filtrados y aguas de lavado obtenidos en las etapas ii), iii) y/o iv), en particular mediante desgasificación del amoníaco, extracción líquido/líquido, cristalización, filtración y lavado.

Finalmente, el procedimiento de la invención puede comprender además una etapa vi) de secado del ácido ω -aminoalcanoico obtenido.

[Descripción de los modos de realización]

Definición de términos

A lo largo de esta exposición, los porcentajes se entienden, a menos que se indique lo contrario, como porcentajes en masa con respecto a la composición en cuestión.

Por otro lado, los valores de presión indicados en la presente exposición se entienden, a menos que se indique lo contrario, como valores de presión absoluta, es decir, con referencia al vacío absoluto.

Por la expresión «solución acuosa de amoníaco» se entiende una solución de NH_3 en agua. Su contenido de amoníaco se expresa como la masa de NH_3 con respecto a la masa de la solución (NH_3 y agua).

Según la presente invención, el procedimiento de fabricación de ácido ω -aminoalcanoico de fórmula $\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_n\text{-COOH}$, en la que n es un número entero de 9 a 11, haciendo reaccionar el correspondiente ácido ω -bromoalcanoico con amoníaco, comprende, por lo tanto, las siguientes etapas:

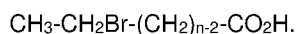
i) reacción del ácido ω -bromoalcanoico con una solución acuosa de amoníaco en exceso,

ii) separación del ácido ω -aminoalcanoico formado de la mezcla de reacción,

caracterizado por que la solución acuosa de amoníaco presenta una concentración del 35 al 70 % en masa y por que la etapa i) se lleva a cabo a una presión superior a la presión atmosférica, de 0.11 a 2.0 MPa absolutos. El ácido ω -bromoalcanoico puede ser ácido 10-bromodecanoico, ácido 11-bromoundecanoico o ácido 12-bromododecanoico.

Estos ácidos ω -bromoalcanoicos se pueden obtener en particular mediante una reacción de hidrobromación del correspondiente ácido insaturado, a saber, el ácido 9-decenoico, 10-undecenoico u 11-dodecenoico. Estos compuestos están disponibles en el mercado. El ácido 9-decenoico se puede obtener por otro lado a partir de aceite vegetal con base oleica de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento WO 2018/080869. El ácido 10-undecenoico se puede obtener a partir de aceite de ricino según el documento FR 928265.

Se denomina ácido ω -bromoalcanoico dicho compuesto, en forma más o menos purificada, incluyendo por lo tanto cualquier impureza que pueda contener. El ácido ω -bromoalcanoico comercial generalmente tiene una pureza superior al 98 %. Sin embargo, según un modo de realización, la pureza del ácido ω -bromoalcanoico usado también puede estar comprendida entre el 90 % y el 98 % y preferiblemente entre el 93 % y el 96 %. Como impureza, el ácido ω -bromoalcanoico puede contener, en particular, ácido bromoalcanoico de fórmula



El procedimiento de la invención comprende primero una etapa i) en la que el ácido ω-bromoalcanoico se mezcla con la solución acuosa de amoníaco en exceso y luego se hace reaccionar.

El ácido ω-bromoalcanoico se puede añadir en forma sólida o en forma líquida, en particular en estado fundido. La forma sólida puede ser polvo, granulados o escamas. Ventajosamente, el ácido ω-bromoalcanoico se usa en estado fundido, preferiblemente a una temperatura comprendida entre 5 y 60 °C, preferiblemente entre 10 y 40 °C y, en particular, entre 15 y 30 °C por encima de su punto de fusión.

Según la invención, la solución acuosa de amoníaco usada contiene del 35 al 70 % en masa de amoníaco. Preferiblemente, contiene del 36 al 60 % e incluso más preferiblemente del 38 al 45 % en masa de amoníaco. Según un modo de realización, el contenido de amoníaco de la solución acuosa de amoníaco puede ser del 35 al 40 %, o del 40 al 45 %, o del 45 al 50 %, o del 50 al 55 %, o del 55 al 60 %, o del 60 al 65 % o incluso del 65 al 70 % en masa.

Ventajosamente, una parte de esta solución acuosa de amoníaco proviene de la recuperación del amoníaco en exceso y del amonio presentes en el medio de reacción a la salida del presente procedimiento.

Ventajosamente, la solución acuosa de amoníaco introducida en el reactor presenta una temperatura que no es superior a 25 °C. Preferiblemente, se enfría a una temperatura comprendida entre -20 °C y 20 °C y preferiblemente a una temperatura comprendida entre -10 y 10 °C.

La relación de masa entre el ácido ω-bromoalcanoico y la solución acuosa de amoníaco introducida en la etapa i) es tal que el amoníaco está presente en exceso estequiométrico. Este exceso no sólo promueve la reacción, sino que también permite dispersar o diluir el ácido ω-bromoalcanoico y el producto formado. La mayoría de las veces, está comprendida entre 1:20 y 1:3, preferiblemente entre 1:10 y 1:4, y preferiblemente entre 1:8 y 1:4. Aquí, se denomina relación de masa tanto la relación de las masas de reactivos utilizadas en el caso de un procedimiento discontinuo como la relación de los caudales másicos de los reactivos en el caso de un procedimiento continuo.

El procedimiento de la invención comprende por otro lado una etapa ii) en la que el ácido ω-aminoalcanoico formado se separa de la mezcla de reacción.

La mayoría de las veces, la mezcla de reacción no es homogénea. En particular, puede comprender una fase gaseosa, una o varias fases líquidas y/o una o varias fases sólidas.

El procedimiento de la invención se puede realizar en modo continuo o en modo discontinuo.

Cuando el procedimiento se implementa en modo continuo, los reactivos se pueden mezclar en un tanque equipado con un agitador. Como variante, también se puede llevar a cabo en un dispositivo de mezcla externo tal como, por ejemplo, un mezclador estático, un dispositivo venturi o un bucle de recirculación en el que se inyecta el ácido ω-bromoalcanoico.

La etapa i) del procedimiento puede implementarse en el mismo dispositivo. Según un modo de realización, la etapa i) puede llevarse a cabo en uno o más tanques agitados. Según un modo de realización preferido, la etapa i) se lleva a cabo en una batería de 2 a 25 reactores conectados en serie, en la que la mezcla de reacción se envía de un reactor a otro usando una bomba o por flujo por gravedad. Cada reactor puede consistir en un tanque equipado con una agitación. Esta agitación se puede llevar a cabo mediante módulos de agitación dentro del reactor o mediante recirculación externa.

Preferiblemente, la etapa i) se lleva a cabo a una temperatura de 0 a 60 °C. Según un modo de realización, la temperatura puede ser de 0 a 5 °C, o de 5 a 10 °C, o de 10 a 15 °C, o de 15 a 20 °C, o de 20 a 25 °C, o de 25 a 30 °C, o de 30 a 35 °C, o de 35 a 40 °C, o de 40 a 45 °C, o de 45 a 50 °C, o de 50 a 55 °C, o incluso de 55 a 60 °C.

La temperatura del o de los reactores podrá controlarse ventajosamente mediante la circulación de fluido portador de calor en una doble envoltura del o de los reactores o intercambiadores de calor en el o los reactores o en el exterior del o de los reactores o mediante la inyección de un fluido caliente, en particular agua o vapor, en uno o varios reactores.

La temperatura también se puede controlar evaporando una parte del amoníaco para enfriar el medio de reacción, como se explica con mayor detalle posteriormente.

Cuando el procedimiento se lleva a cabo en una batería de reactores como se explicó anteriormente, la temperatura en el primer reactor es preferiblemente de 0 a 25 °C y la temperatura en el último reactor es de 26 a 60 °C, y la temperatura aumenta de un reactor a otro. En tal caso, es ventajoso prever un control de la temperatura individual en cada reactor. Ventajosamente, será posible enfriar el o los primeros reactores y calentar el o los últimos reactores.

El tiempo de permanencia total para la etapa i) (calculado como la relación entre la suma de los volúmenes de fase líquida en los reactores y la suma de los caudales de los reactivos) es generalmente de 20 a 100 horas y preferiblemente de 40 a 80 horas.

Según una segunda variante de realización, la etapa i) del procedimiento se implementa de manera discontinua en un reactor que puede ser un tanque equipado con medios de agitación. Según un modo de realización, los reactivos se mezclan fuera del reactor y luego se introducen como una mezcla en el reactor. Según otro modo de realización, la solución de amoníaco se introduce primero en el reactor y después se añade el ácido ω -bromoalcanoico.

La mezcla del ácido ω -bromoalcanoico en la solución acuosa de amoníaco se puede llevar a cabo en un tanque equipado con un agitador. Como variante, la mezcla puede llevarse a cabo por medio de un dispositivo de mezcla externo al reactor, tal como, por ejemplo, un mezclador estático o un dispositivo venturi que permita mezclar los dos flujos de reactivos en línea antes de inyectarlos en el reactor, o incluso un bucle de recirculación externo al reactor en el que se inyecta el ácido ω -bromoalcanoico.

Tras mezclar los reactivos, la etapa i) consiste en dejar el medio de reacción en agitación durante un período de tiempo suficiente, generalmente de 20 a 100 horas y preferiblemente de 40 a 80 horas.

Según un modo de realización, la reacción de la etapa i) se lleva a cabo en modo isotérmico, es decir, con una temperatura regulada a un mismo valor durante toda la duración de la reacción.

En este caso, la etapa i) se lleva a cabo a una temperatura de 0 a 60 °C. Según un modo de realización, la temperatura puede ser de 0 a 5 °C, o de 5 a 10 °C, o de 10 a 15 °C, o de 15 a 20 °C, o de 20 a 25 °C, o de 25 a 30 °C, o de 30 a 35 °C, o de 35 a 40 °C, o de 40 a 45 °C, o de 45 a 50 °C, o de 50 a 55 °C, o incluso de 55 a 60 °C.

Según otro modo de realización, la reacción se lleva a cabo en un modo de temperatura creciente. Entre los diferentes perfiles térmicos que se pueden contemplar, ha resultado interesante prever niveles de temperaturas crecientes, en particular que van desde una temperatura inicial de 0 a 25 °C hasta una temperatura final de 26 a 60 °C.

Según una variante de realización, la etapa i) se lleva a cabo en una batería de reactores en paralelo R1, R2,... Rn, $2 \leq n \leq 25$, mantenidos de forma independiente a una temperatura variable. Cada reactor dispone de un programa para elevar la temperatura durante un período de tiempo determinado en función de las temperaturas elegidas. En cada reactor, la temperatura inicial del programa está preferiblemente comprendida entre 0 y 25 °C y la temperatura final es de 26 a 60 °C. Para mantener una alimentación y una extracción constantes, regulares y continuas en la entrada y la salida de la batería de reactores, cada reactor funciona de acuerdo con ciclos de carga/reacción/vaciado con una diferencia de tiempo equivalente al tiempo de reacción dividido por el número de reactores (n).

En todas las variantes, la presión en el o los reactores, medida en un punto alto, generalmente en un cielo gaseoso, se mantiene durante la etapa i) por encima de la presión atmosférica. De hecho, esto permite mantener una concentración elevada de amoníaco en la fase líquida de reacción, que favorece una selectividad elevada para la amina primaria. Por lo tanto, es posible limitar la producción de impurezas, en particular aminas secundarias o incluso terciarias. Sin embargo, será preferible limitar la presión para limitar los costes de los reactores.

Además, la presión en el o los reactores está comprendida entre 0.11 y 2.0 MPa absolutos y preferiblemente entre 0.125 y 0.5 MPa absolutos y preferiblemente entre 0.13 y 0.3 MPa absolutos. Según un modo de realización la presión puede ser de 0.11 a 0.15 MPa absolutos, o de 0.15 a 0.2 MPa absolutos, o de 0.2 a 0.25 MPa absolutos, o de 0.25 a 0.3 MPa absolutos, o de 0.3 a 0.35 MPa absolutos, o de 0.35 a 0.4 MPa absolutos, o de 0.4 a 0.45 MPa absolutos, o de 0.45 a 0.5 MPa absolutos, o de 0.5 a 0.55 MPa absolutos, o de 0.55 a 0.6 MPa absolutos, o de 0.6 a 0.65 MPa absolutos, o de 0.65 a 0.7 MPa absolutos, o de 0.7 a 0.75 MPa absolutos, o de 0.75 a 0.8 MPa absolutos, o de 0.8 a 0.85 MPa absolutos, o de 0.85 a 0.9 MPa absolutos, o de 0.9 a 0.95 MPa absolutos, o de 0.95 a 1.0 MPa absolutos, o de 1.0 a 1.05 MPa absolutos, o de 1.0 a 1.1 MPa absolutos, o de 1.10 a 1.15 MPa absolutos, o de 1.15 a 1.2 MPa absolutos, o de 1.2 a 1.25 MPa absolutos, o de 1.25 a 1.3 MPa absolutos, o de 1.3 a 1.35 MPa absolutos, o de 1.35 a 1.4 MPa absolutos, o de 1.4 a 1.45 MPa absolutos, o de 1.45 a 1.5 MPa absolutos, o de 1.5 a 1.55 MPa absolutos, o de 1.55 a 1.6 MPa absolutos, o de 1.6 a 1.65 MPa absolutos, o de 1.65 a 1.7 MPa absolutos, o de 1.7 a 1.75 MPa absolutos, o de 1.75 a 1.8 MPa absolutos, o de 1.8 a 1.85 MPa absolutos, o de 1.85 a

1.9 MPa absolutos, 1.9 a 1.95 MPa absolutos, o de 1.95 a 2.0 MPa absolutos.

Cuando la etapa i) se lleva a cabo en varios reactores, los respiraderos de los reactores se pueden conectar de manera que funcionen a presiones casi idénticas. Según otro modo de realización, puede ser ventajoso poner los reactores bajo una presión diferente. Por lo tanto, cuando la temperatura se conduce de manera creciente de un reactor a otro, tal como se explicó anteriormente, la presión en los reactores también se puede aumentar de un reactor a otro. Según un modo de realización, la presión que reina en el o los reactores es la presión autógena, impuesta principalmente por la presión de vapor del amoníaco vinculada a la composición del medio de reacción y su temperatura.

Según un modo de realización, se deja que parte del amoníaco se evapore para mantener la temperatura del medio de reacción. Por lo tanto, cuando se está en modo continuo, es posible enfriar el o los primeros reactores por este medio. Cuando se está en modo discontinuo, el reactor puede enfriarse por este medio al inicio de la reacción. Se puede, bien regular un caudal de evaporación de amoníaco y, en este caso, someterse a la presión, bien imponer una presión ligeramente inferior al equilibrio líquido-vapor y someterse a la evaporación de amoníaco. Ventajosamente, entre el 0.1 y el 50 %, y preferiblemente del 10 al 30 %, del amoníaco inyectado se evapora durante la etapa i). Un experto en la técnica sabrá cómo adaptar la cantidad de amoníaco que se ha de evaporar del medio de reacción para mantener el perfil de temperatura durante la reacción. Este modo de funcionamiento permite limitar o evitar los costosos dispositivos de intercambio de calor, al tiempo que garantiza el perfil de temperatura que permite rendimientos óptimos.

Por lo tanto, el procedimiento de la invención permite limitar en gran medida la cantidad de amina secundaria formada y, en consecuencia, aumentar el rendimiento de la reacción.

Según la invención, el procedimiento comprende además una etapa ii) de separación del ácido ω -aminoalcanoico de la mezcla de reacción al final de la etapa i).

El ácido ω -aminoalcanoico formado al final de la etapa i) se puede separar de la mezcla de reacción de una manera convencional en sí mismo, por ejemplo, mediante las siguientes etapas.

La mezcla de reacción procedente de la etapa i) se puede diluir en agua y calentar hasta la ebullición. El amoníaco que se libera se introduce en el agua para formar una solución acuosa de amoníaco, que se puede reciclar hacia la etapa i) del presente procedimiento. La mezcla de reacción empobrecida en amoníaco se puede separar entonces de la posible capa de aceite formada por decantación en caliente antes de enfriarla para separar el ácido ω -aminoalcanoico mediante cristalización y separación sólido-líquido.

Por otro lado, los filtrados ricos en bromuro de amonio recuperados de la separación sólido-líquido pueden tratarse, por ejemplo, con sosa, para reformar el amoníaco que se evapora y luego se introduce en el agua y para obtener una solución acuosa de amoníaco.

El ácido ω -aminoalcanoico también se puede separar de la mezcla de reacción obtenida al final de la etapa i) mediante una etapa de separación para retirar el amoníaco que se introduce en el agua, y luego mediante una separación sólido/líquido, tal como una filtración en un filtro o una evacuación de sustancias líquidas. Las aguas madre recogidas pueden someterse a una extracción líquido-líquido, una cristalización y/o una filtración para formar una solución acuosa rica en bromuro de amonio y empobrecida en ácido ω -aminoalcanoico. Esta solución acuosa rica en bromuros de amonio se puede tratar con sosa para reformar el amoníaco que se evapora y luego se introduce en el agua para formar una solución acuosa de amoníaco.

El procedimiento de la invención también puede incluir una etapa iii) adicional, en la que el ácido ω -aminoalcanoico obtenido en la etapa ii) se somete a lavado y evacuación de sustancias líquidas. En particular, el lavado se puede llevar a cabo con agua.

El procedimiento de la invención puede comprender además una etapa iv) de purificación del ácido ω -aminoalcanoico bruto obtenido al final de la etapa ii) o iii).

Esta etapa de purificación puede comprender en particular una o varias de las siguientes operaciones: recristalización en un disolvente apropiado tal como agua o una solución acuosa básica o ácida tal como una mezcla de agua y ácido carboxílico, filtración, lavado y evacuación de sustancias líquidas. Preferiblemente, el ácido ω -aminoalcanoico bruto obtenido se purifica por recristalización en agua muy caliente.

Asimismo, el procedimiento de la invención puede comprender además una etapa v) de recuperación del ácido ω -aminoalcanoico residual en los diferentes filtrados y aguas de lavado obtenidos en las etapas ii), iii) y/o iv), en particular mediante desgasificación del amoníaco, extracción líquido/líquido, cristalización, filtración y lavado.

Finalmente, el procedimiento de la invención puede comprender además una etapa vi) de secado del ácido ω -aminoalcanoico obtenido.

Ventajosamente, el procedimiento según la invención permite obtener un ácido ω -aminoalcanoico en el que el contenido de ácido ω -aminodialcanoico en relación con el contenido de ácido ω -aminoalcanoico es, al final de la etapa i) y, por lo tanto, antes de la purificación, inferior al 1.8 % en masa, preferiblemente inferior al 1.5 % en masa.

Por otro lado, el procedimiento según la invención permite ventajosamente una conversión completa del ácido ω -bromoalcanoico durante la etapa i) de amonólisis, en un tiempo de reacción inferior a 75 h.

La invención se explicará con mayor detalle en los ejemplos que siguen.

[Ejemplos]

Ejemplo 1

En un autoclave de un litro equipado con agitación mecánica con dos hélices con cinco palas y una turbina de tipo Rushton que gira a 400 r. p. m. y un serpentín que permite la circulación de un fluido portador de calor y un descargador regulado a 0.15 MPa absolutos, se colocan 660 g de una solución acuosa de amoníaco al 40 % en masa enfriada a 0 °C y luego se cierra el reactor. Mediante un gota a gota rápido, se añaden 110 g de ácido 11-bromoundecanoico (98 % de pureza) fundido a 90 °C, luego la temperatura del medio de reacción se ajusta a 22 °C utilizando el fluido portador de calor que circula en el serpentín. La presión se ajusta muy rápidamente a 0.15 MPa absolutos y permanece en este valor durante toda la duración de la reacción. Después de 12 h 30, se aumenta la temperatura del medio de reacción para realizar sucesivamente niveles de 12 h 30 respectivamente a 24, 26, 28, 30 y 32 °C. El respiradero del reactor se abre entonces para llevar el reactor a la presión atmosférica.

A continuación, se analiza el medio de reacción. Determinando los iones bromuro con nitrato de plata usando un electrodo de plata, se comprueba que todo el ácido 11-bromoundecanoico ha reaccionado. Mediante una determinación por HPLC con calibración externa, se mide un 1.3 % en masa de ácido 11-aminodiundecanoico con respecto al ácido 11-aminoundecanoico.

Ejemplo 2 (ejemplo de comparación)

Se reproduce el ejemplo 1, pero operando a presión atmosférica durante todo el experimento y controlando la velocidad de adición de ácido 11-bromoundecanoico fundido para que el medio no forme espuma de forma incontrolada.

El análisis del medio de reacción muestra que todo el ácido 11-bromoundecanoico ha reaccionado. Se mide un 1.9 % en masa de ácido 11-aminodiundecanoico en relación con el ácido 11-aminoundecanoico.

Ejemplo 3 (ejemplo de comparación)

Se reproduce el ejemplo 1, pero operando a presión atmosférica durante todo el experimento y usando 660 g de una solución acuosa de amoníaco al 32 % en masa.

El análisis del medio de reacción muestra que todo el ácido 11-bromoundecanoico ha reaccionado. Se mide un 2.0 % en masa de ácido 11-aminodiundecanoico en relación con el ácido 11-aminoundecanoico.

[Lista de documentos citados]

FR 988699

WO 2018/080869 A1

FR 928265

CN 103804209 B

EP 2 358 662 B1

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de ácido ω -aminoalcanoico de fórmula $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, en la que n es un número entero de 9 a 11, haciendo reaccionar el correspondiente ácido ω -bromoalcanoico con amoniaco, que comprende las siguientes etapas:
5
i) reacción del ácido ω -bromoalcanoico con una solución acuosa de amoniaco en exceso y
ii) separación del ácido ω -aminoalcanoico formado de la mezcla de reacción,
10
caracterizado por que la solución acuosa de amoniaco presenta una concentración del 35 al 70 % en masa y por que la etapa i) se lleva a cabo a una presión superior a la presión atmosférica, de 0.11 a 2.0 MPa absolutos.
- 15 2. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 1, en el que la etapa i) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 0 y 60 °C.
3. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 2, en el que la etapa i) se lleva a cabo a una temperatura constante.
20
4. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 2, en el que la etapa i) se lleva a cabo a una temperatura creciente.
5. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 4, en el que la etapa i) se lleva a cabo a una temperatura creciente, oscilando la temperatura inicial entre 0 y 25 °C y la temperatura final entre 26 y 60 °C.
25
6. Procedimiento de fabricación según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la solución acuosa de amoniaco presenta una concentración del 36 al 60 %, preferiblemente del 38 al 45 %, en masa.
30
7. Procedimiento de fabricación según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la relación de masa entre el ácido ω -bromoalcanoico al inicio de la etapa i) y la solución acuosa de amoniaco es de 1:3 a 1:20.
8. Procedimiento de fabricación según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el procedimiento se lleva a cabo a una presión de 0.125 a 0.5 MPa absolutos.
35
9. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 8, en el que el procedimiento se lleva a cabo a una presión de 0.13 a 0.3 MPa absolutos.
10. Procedimiento de fabricación según una de las reivindicaciones 1 a 9, llevado a cabo en modo continuo.
11. Procedimiento de fabricación según una de las reivindicaciones 1 a 9, llevado a cabo en modo discontinuo.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende además una etapa iii) de lavado y evacuación de sustancias líquidas del ácido ω -aminoalcanoico obtenido al final de la etapa ii).
45
13. Procedimiento según la reivindicación 12, que comprende además una etapa iv) de purificación del ácido ω -aminoalcanoico bruto obtenido al final de la etapa ii) o iii), preferiblemente mediante recristalización en agua hirviendo.
50
14. Procedimiento según la reivindicación 12 o 13, que comprende además una etapa v) de recuperación del ácido ω -aminoalcanoico residual en los diferentes filtrados y aguas de lavado obtenidos en las etapas ii), iii) y/o iv), en particular mediante desgasificación del amoniaco, extracción líquido/líquido, cristalización, filtración y lavado.
55
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 14, que comprende además una etapa vi) de secado del ácido ω -aminoalcanoico obtenido.