



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 027**

51 Int. Cl.:
C08G 65/00 (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07856491 .1**
96 Fecha de presentación : **08.12.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2137233**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.12.2009**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para la obtención de productos de adición de óxidos de alquileo.**

30 Prioridad: **24.01.2007 DE 10 2007 003 500**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.05.2011

73 Titular/es: **COGNIS IP MANAGEMENT GmbH**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Franzen, Stefan y**
Koelker, Thomas

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 359 027 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 y dispositivo para la obtención de productos de adición de óxidos de alquileno.

Campo de la invención

5 La invención se encuentra en el campo de la alcoxilación y se refiere a un nuevo procedimiento así como a un dispositivo correspondiente para llevar a cabo la obtención de productos de adición de óxidos de alquileno.

Estado de la técnica

Los productos de adición de los óxidos de alquileno sobre alcoholes, ácidos o aminas representan productos industriales importantes, que encuentran múltiples aplicaciones, de manera especial como tensioactivos no iónicos.

10 La alcoxilación se lleva a cabo, de manera usual, de forma discontinua, por ejemplo en autoclaves con agitación o en reactores equipados con paletas, a temperaturas situadas en el intervalo comprendido entre 80 y 200 °C; de manera alternativa puede llevarse a cabo, así mismo, una dispersión de la mezcla de la reacción, en estado líquido, en una fase gaseosa, que contenga óxidos de alquileno. A título de ejemplo, se hace referencia a este respecto a un artículo general en la publicación Ind. Eng. Chem. Res. 25, 9482-9489 (2005). De forma típica, se dispone
15 inicialmente un compuesto con el centro nucleófilo – por ejemplo un alcohol, un ácido carboxílico, un éster o una amina – junto con el catalizador y, a continuación, se introduce bajo presión la cantidad deseada de óxido de alquileno, estableciéndose por regla general, en función de la temperatura, una presión de hasta 12 bares inclusive. A título de catalizadores son adecuados los compuestos básicos tales como, por ejemplo, los alcoholatos alcalinos, o los ácidos de Lewis, presentando estos últimos el inconveniente de que tienen tendencia a la formación de cantidades considerables de poliglicoléteres, que no son deseados. En todos estos procesos participan una mezcla
20 de la reacción, en estado líquido, y una fase gaseosa, que contiene óxidos de alquileno, lo cual presenta, de forma genérica, el problema de que la transferencia de materia es insuficiente en la superficie límite entre las fases y, por lo tanto, adolece de una conversión aminorada.

Se conocen diversos procedimientos por el estado de la técnica, que están destinados a la obtención de estos productos de adición de óxidos de alquileno. En este caso puede hacerse referencia, a título representativo, a las
25 siguientes publicaciones, cada una de las cuales divulga formas constructivas especiales de realización para los reactores de alcoxilación: EP 0853975 A1 (CP Tech), US 5,811,595 (Ellis), US 6,180,728 (Linde), US 6,342.199 (Ellis), US 6,673,972 (BASF), US 6,838,061 (BASF), US 2005/0107643 A1 (BASF),

Con frecuencia se encuentran en la práctica procedimientos discontinuos o procedimientos semicontinuos, que son
30 llevados a cabo en reactores con agitación. En este caso constituye un inconveniente la baja transferencia de materia, puesto que los óxidos de alquileno reaccionan solo de una manera muy lenta en fase líquida, incluso en el caso de un elevado aporte de energía de agitación. El óxido de alquileno se acumula, bajo determinadas condiciones, como consecuencia de la baja velocidad de reacción. Esta acumulación podría conducir a reacciones incontroladas, que son críticas desde el punto de vista de la seguridad. Por otra parte, este contexto conduce, de
35 manera natural, a tiempos de reacción prolongados, que no son deseables por motivos económicos; de igual modo puede presentarse un empeoramiento del color de los productos.

De la misma forma, se conoce por el estado de la técnica el denominado reactor de bucle de Venturi "*Venturi Loop Reactor*", que está constituido, de manera esencial, por un reactor con una estrangulación ("*tobera de Venturi*"), que se encuentra en su interior. Los productos de partida son alimentados por la cabeza del reactor en la tobera de Venturi, son atomizados y, entonces, forman una fase líquida en el reactor, que llegan a través de una válvula del
40 fondo hasta un conducto situado en el exterior ("*Bucle -Loop-*") y son conducidos a continuación en circuito cerrado hasta la cabeza del reactor. Los óxidos de alquileno son dosificados en esta líquido por delante de la tobera de Venturi. De manera adicional, son aspirados los vapores de óxido de etileno a partir de la fase gaseosa en la tobera de Venturi de tal manera, que se produce, en este caso, una mezcla especialmente intensa [véanse las publicaciones EP 0070797 A1, EP 0419419 B1, US 5,159,092, Buss]. Sin embargo, constituye un inconveniente el
45 que, de este modo el dimensionado del reactor está fijado por el tamaño de la tobera de Venturi y no puede descenderse por debajo de una determinada magnitud como consecuencia de las condiciones hidrodinámicas. Por otra parte, ciertamente son mejores las conversiones en comparación con lo que ocurre en el caso del reactor con agitación pero, sin embargo, todavía no son realmente satisfactorias. De igual modo, este tipo de reactor presupone un circuito cerrado situado en el exterior, lo cual exige una cantidad mínima de materia prima. De este modo, no
50 puede llevarse a cabo la obtención de pequeñas cantidades de producto o de productos con elevadas velocidades de crecimiento, como es típico en el caso de los productos químicos especiales. Esto se pone de manifiesto cuando se observa la denominada velocidad de crecimiento con ocasión de la obtención de los productos de adición de óxidos de alquileno, que se define de la manera siguiente:

$$\text{Velocidad de crecimiento } W = \frac{\text{Volumen de los productos de la reacción [m}^3\text{]}}{\text{Volumen inicial de las materia primas [m}^3\text{]}}$$

5 Cuando es empleado un reactor con bucle de Venturi -Venturi Loop Reaktor- es posible una velocidad de crecimiento comprendida entre 2 y 12, sin embargo un reactor realmente flexible, que permitiese incluso la obtención de pequeñas cantidades de producto, debería presentar una velocidad de crecimiento de 25 como mínimo, mejor aún comprendida entre 40 y 50.

10 Por lo tanto, la tarea de la presente invención consistía en proporcionar un procedimiento y un dispositivo para llevar a cabo la obtención de productos de adición de óxidos de alquileno que, por un lado, presentase una mayor flexibilidad en comparación con el estado de la técnica y velocidades de crecimiento mayores que 40, de manera preferente mayores que 50 y que, por otro lado, alcanzase mayores conversiones en el transcurso de tiempos de reacción mas cortos, sin que la calidad del producto quedase mermada por este motivo, especialmente el color.

Descripción de la invención

15 El objeto de la invención consiste en un procedimiento para llevar a cabo la obtención de productos de adición de óxidos de alquileno, cuyo procedimiento se caracteriza porque

20 (i) se dispone inicialmente en un reactor con agitación un producto de partida adecuado para llevar a cabo la adición o bien la inserción de óxidos de alquileno, dejándose que este producto de partida sea recorrido por, al menos, un óxido de alquileno, consumiéndose por reacción una parte del óxido de alquileno en la fase líquida con el compuesto de partida y la cantidad remanente de óxido de alquileno forma una fase gaseosa por encima de la fase líquida junto con los gases, que son empleados para llevar a cabo la estabilización,

(ii) la fase líquida es evacuada de forma continua por el fondo del reactor a través de una tubuladura de descarga y es reciclada hasta la cabeza del reactor a través de un circuito cerrado situado en el exterior, estando conectados en el circuito cerrado, al menos, un intercambiador de calor y, al menos, una tobera de Venturi, y

25 (iii) la fase gaseosa del reactor con agitación, que contiene los óxidos de alquileno, que no han reaccionado todavía, se dosifica en la tobera de Venturi a través de un conducto de aspiración.

30 Por medio de la combinación de un reactor con agitación clásico con circuito cerrado, situado en el exterior y de una tobera de Venturi, que se encuentra en el circuito cerrado externo y no en el reactor, se obtiene un nuevo reactor, que se caracteriza por una elevada flexibilidad. No solamente es posible el que pueden ser empleados los productos de partida más diversos sino que, también es posible, de manera especial, alcanzar elevadas velocidades de crecimiento con valores mayores que 40 y, de manera especial, mayores que 50 y, de este modo, pueden ser preparados incluso productos especiales en pequeños volúmenes. De este modo se aprovecha, por un lado, la ventaja de la tobera de Venturi, que consiste en una transferencia de materia especialmente intensa sin que, al mismo tiempo, se este limitado en cuanto el dimensionado y al equipamiento del reactor. Al mismo tiempo se consiguen mayores rendimientos con el procedimiento en un tiempo mas corto, sin que por este motivo quede mermada la calidad del color del producto.

Materias primas

40 La elección de las materias primas adecuadas no es crítica en si misma, dado que una característica especial del procedimiento, de conformidad con la invención, reside precisamente en la alcoxilación de las materia primas más diversas. Ejemplos típicos de los compuestos de partida, que son adecuados para llevar a cabo la adición o bien la inserción de óxidos de alquileno son los alcoholes, los ácidos carboxílicos, los ésteres de alquilo de los ácidos carboxílicos, los ésteres de polioli de los ácidos carboxílicos y las aminas.

En este caso, las materias primas preferentes son los alcoholes de la fórmula (I),



45 en la que R¹ significa un resto hidrocarbonado lineal o ramificado, con 1 hasta 22, de manera preferente con 8 hasta 18 átomos de carbono y con 0 o 1 hasta 3 enlaces dobles. Ejemplos típicos son, además de los alcoholes alifáticos inferiores, constituidos por el metanol, el etanol así como por los butanoles y los pentanoles isómeros, los alcoholes grasos, concretamente el alcohol caprónico, el alcohol caprílico, el alcohol 2-etihexílico, el alcohol caprínico, el alcohol laurílico, el alcohol isotridecílico, el alcohol miristílico, el alcohol cetílico, el alcohol palmoleílico, el alcohol estearílico, el alcohol isoestearílico, el alcohol oleílico, el alcohol elaidílico, el alcohol petroselinílico, el alcohol linolílico, el alcohol linolenílico, el alcohol elaeostearílico, el alcohol araquílico, el alcohol gadoleílico, el alcohol behenílico, el alcohol erucílico y el alcohol brasidílico así como sus mezclas industriales, que se forman, por ejemplo,

con ocasión de la hidrogenación a alta presión de ésteres de metilo industriales a base de grasa y de aceites o de los aldehídos procedentes de la oxosíntesis de Roelen, así como las que se forman como fracción monómera con ocasión de la dimerización de los alcoholes grasos insaturados. Son preferentes los alcoholes grasos industriales con 12 hasta 18 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, los alcoholes grasos de coco, de palma, de pepita de palma o de sebo.

Otro grupo de compuestos, que son adecuados como productos de partida para llevar a cabo la alcoxilación, está constituido por los ácidos carboxílicos de la fórmula (II),



en la que R^2CO significa un resto acilo lineal o ramificado, con 1 hasta 22 átomos de carbono y con 0 o con 1 hasta 3 enlaces dobles. Ejemplos típicos son, ante todo, los ácidos grasos, en concreto el ácido caprónico, el ácido caprílico, el ácido 2-etilhexanoico, el ácido caprínico, el ácido láurico, el ácido isotridecanoico, el ácido mirístico, el ácido palmítico, el ácido palmoleínico, el ácido esteárico, el ácido isosteárico, el ácido oleico, el ácido elaidínico, el ácido petroselinico, el ácido linoleico, el ácido linolénico, el ácido elaeosteárico, el ácido araquínico, el ácido gadoléico, el ácido behénico y el ácido erúcico así como sus mezclas industriales, que se forman, por ejemplo, con ocasión de la disociación a presión de grasas y de aceites naturales, con ocasión de la reducción de aldehídos a partir de la oxosíntesis de Roelen o con ocasión de la dimerización de ácidos grasos insaturados. Son preferentes los ácidos grasos industriales con 12 hasta 18 átomos de carbono tales como, por ejemplo, los ácidos grasos de coco, de palma, de pepitas de palma o de sebo. Evidentemente, también pueden ser alcoxilados ácidos carboxílicos funcionalizados, por ejemplo los ácidos hidroxicarboxílicos tal como el ácido ricinoleico o el ácido cítrico o los ácidos dicarboxílicos tal como el ácido adípico. En lugar de los ácidos también pueden ser empleados los correspondientes ésteres con alcoholes con 1 hasta 22 átomos de carbono o con glicerina; en este caso tiene lugar, entonces, una inserción en el grupo éster.

En lugar de los ácidos carboxílicos pueden ser empleados sus ésteres con alcoholes con 1 hasta 22 y, de manera preferente, con 1 hasta 4 átomos de carbono o con polioles, de manera especial con glicerina, con trimetilolpropano o con pentaeritrita. Además de los correspondientes ésteres de metilo de los ácidos carboxílicos son preferentes los glicéridos y, entre estos, son preferentes a su vez los glicéridos parciales. En tanto en cuanto se trate de ésteres totales, se lleva a cabo una inserción de los grupos de óxido de alquileo en el enlace éster de carbonilo.

Por último, también son adecuadas como productos de partida, a título de otro grupo de compuestos, las aminas de la fórmula (III),



en la que R^3 y R^4 significan, independientemente entre sí, hidrógeno, grupos alquilo con 1 hasta 18 átomos de carbono o grupos hidroxialquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono. Ejemplos típicos son la metilamina, la dimetilamina, la etilamina, la dietilamina, la metiletilamina sí como las diversas propilaminas, las butilaminas, las pentilaminas y las aminas grasas, que están constituidas de una forma análoga.

Óxidos de alquileo

A título de óxidos de alquileo entran en consideración el óxido de etileno, el óxido de propileno, el óxido de butileno o sus mezclas.

Realización del procedimiento

Las condiciones, bajo las cuales se lleva a cabo la alcoxilación, corresponden a aquellas, que son ampliamente conocidas por el estado de la técnica. La temperatura de la reacción puede variar en este caso, en función del material de partida, entre 50 y 200 °C y se encuentra situada, de manera preferente, en el intervalo comprendido entre 100 y 170 °C, mientras que la presión puede tomar valores comprendidos entre 1 y 12, de manera preferente comprendidos entre 2 y 5 bares. Con objeto de llevar a cabo la estabilización de la fase gaseosa, que se forma por encima de la mezcla de la reacción, son empleados gases inertes tales como, por ejemplo, el nitrógeno o el dióxido de carbono. La alcoxilación tiene lugar, de manera preferente, en presencia de catalizadores, que pueden ser de naturaleza homogénea o de naturaleza heterogénea; con esta finalidad los catalizadores son disueltos o dispersados, de manera usual, en las sustancias de partida. A título de catalizadores homogéneos, adecuados, pueden ser citados, por ejemplo, los hidróxidos alcalinos o los alcoholatos alcalinos, de manera especial el hidróxido de potasio, el terc.-butilato de potasio y, de manera particular, el metilato de sodio. Por regla general son empelados a título de óxidos de alquileo el óxido de etileno y/o el óxido de propileno, pudiendo encontrarse comprendida la relación molar entre los óxidos de alquileo y los productos de partida para la alcoxilación entre 1:1 y 200:1, de manera preferente entre 1:1 y 50:1 y de manera especial entre 1:1 y 20:1

Para llevar a cabo la realización del procedimiento se carga el reactor con agitación, en primer lugar, con el compuesto de partida y es inertizado, es decir que son eliminados el aire y las trazas de agua por aplicación alternativa de vacío y barrido con nitrógeno. Una vez que el reactor haya alcanzado la temperatura deseada por medio de la calefacción externa, es dosificado el óxido de alquileno a través de la tobera, que se encuentra en el fondo. En la fase líquida se produce un removido por medio del aporte de energía de agitación, en la que se agota por reacción desde aproximadamente un 3 hasta un 5 % en volumen del óxido de alquileno, la cantidad residual forma una fase gaseosa con el gas, que es introducido bajo presión, para llevar a cabo la estabilización, por encima del líquido. Una vez que se haya alcanzado una conversión mínima de aproximadamente un 5 hasta un 10 % de la teoría, se abre la válvula de descarga en el fondo de reactor y se bombea la fase líquida en circuito cerrado y es alimentada de nuevo por la cabeza del reactor. En este circuito cerrado se encuentran, al menos, un intercambiador de calor y, al menos, una tobera de Venturi (que en la literatura es designada, con frecuencia, también chorro de Venturi). En este caso se trata de un elemento de construcción, que es familiar para el técnico en la materia, de manera concreta se trata de un dispositivo de estrangulación con una pérdida de presión pequeña, en el que es disipada la energía de presión que se ha transformado en energía cinética y que está constituido por dos piezas, de manera concreta está constituido por la cámara de mezcla y por el difusor. La tobera de Venturi tiene como cometido, establecer un removido especialmente íntimo entre los compuestos de partida, que son líquidos, y el óxido de alquileno, que está disuelto en los mismos. Con esta finalidad, la configuración especial del procedimiento consiste en la dosificación del óxido de alquileno, a través de un conducto de aspiración, a partir de la fase gaseosa del reactor con agitación hasta la cámara de mezcla de la tobera de Venturi de tal manera, que en este punto tiene lugar un removido adicional, especialmente intenso, de los participantes en la reacción, lo cual conduce a un aumento significativo de la conversión y a una reducción drástica del tiempo de la reacción. De conformidad con las necesidades, puede ser conectado en el circuito cerrado, situado en el exterior, un intercambiador de calor por delante o por detrás de la tobera de Venturi.

Reactor

Otro objeto de la presente invención se refiere a un dispositivo destinado a la obtención de productos de adición de óxidos de alquileno, que presenta los siguientes elementos:

- (i) un reactor con agitación (1), que está equipado con un dispositivo de agitación (1a), con dispositivos dosificadores para los productos de la reacción (1b) en estado líquido o gaseoso, así como con una tubuladura de evacuación (1c),
 - (ii) un circuito cerrado, situado en la parte externa, que está conectado con el reactor con agitación (1), para llevar a cabo la recirculación por bombeo de la mezcla de la reacción (2) líquida, que está equipado con una bomba (2a), al menos con un intercambiador de calor (2b) y, al menos, con una tobera de Venturi (2c), así como
 - (iii) un tubo de aspiración (3), con cuya ayuda es dosificada la fase gaseosa, procedente del reactor con agitación (1), en el dispositivo de mezcla de la tobera de Venturi (2c).
- El dispositivo, junto con los índices, es explicado con mayor detalle en la figura 1 siguiente.

Aplicación industrial

El procedimiento y el dispositivo presentan la ventaja de una elevada flexibilidad y posibilitan, la obtención de los productos de adición de óxidos de alquileno más diversos en los volúmenes más diversos con elevados rendimientos, con tiempos de reacción claramente aminorados con respecto al estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de productos de adición de óxidos de alquileno, caracterizado porque
 - (i) se dispone inicialmente en un reactor con agitación un producto de partida adecuado para llevar a cabo la adición o bien la inserción de óxidos de alquileno, dejándose que este producto de partida sea recorrido por, al menos, un óxido de alquileno, consumiéndose por reacción una parte del óxido de alquileno en la fase líquida con el compuesto de partida y la cantidad remanente de óxido de alquileno forma una fase gaseosa por encima de la fase líquida junto con los gases, que son empleados para llevar a cabo la estabilización,
 - (ii) la fase líquida es evacuada de forma continua por el fondo del reactor a través de una tubuladura de descarga y es reciclada hasta la cabeza del reactor a través de un circuito cerrado situado en el exterior, estando conectados en el circuito cerrado, al menos, un intercambiador de calor y, al menos, una tobera de Venturi, y
 - (iii) la fase gaseosa del reactor con agitación, que contiene los óxidos de alquileno, que no han reaccionado todavía, se dosifica en la tobera de Venturi a través de un conducto de aspiración.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean compuestos de partida, que son adecuados para llevar a cabo la adición o bien la inserción de óxidos de alquileno, que son elegidos entre el grupo formado por los alcoholes, los ácidos carboxílicos, los ésteres de alquilo de los ácidos carboxílicos, los ésteres de poliol de los ácidos carboxílicos y las aminas.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y/o 2, caracterizado porque son empleados, a título de óxidos de alquileno, el óxido de etileno, el óxido de propileno, el óxido de butileno o sus mezclas.
4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a temperaturas situadas en el intervalo comprendido entre 50 y 200 °C.
5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a presiones situadas en el intervalo comprendido entre 1 y 12 bares.
6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se disuelve o se dispersa un catalizador de alcoxilación en las sustancias de partida.
7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se conecta en el circuito cerrado, que está situado en el exterior, un intercambiador de calor por delante de la tobera de Venturi.
8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se conecta en el circuito cerrado, que está situado en el exterior, una tobera de Venturi por detrás o por delante del intercambiador de calor.
9. Dispositivo para la obtención de productos de adición de óxidos de alquileno, que está constituido por
 - (i) un reactor con agitación (1), que está equipado con un dispositivo de agitación (1a), dispositivos dosificadores para los productos de la reacción (1b) en estado líquido o gaseoso, así como con una tubuladura de evacuación (1c),
 - (ii) un circuito cerrado, situado en la parte externa, que está conectado con el reactor con agitación (1), para llevar a cabo la recirculación por bombeo de la mezcla de la reacción (2) líquida, que está equipado con una bomba (2a), al menos con un intercambiador de calor (2b) y, al menos, con una tobera de Venturi (2c), así como
 - (iii) un tubo de aspiración (3), con cuya ayuda es dosificada la fase gaseosa, procedente del reactor con agitación (1), en el dispositivo de mezcla de la tobera de Venturi (2c).

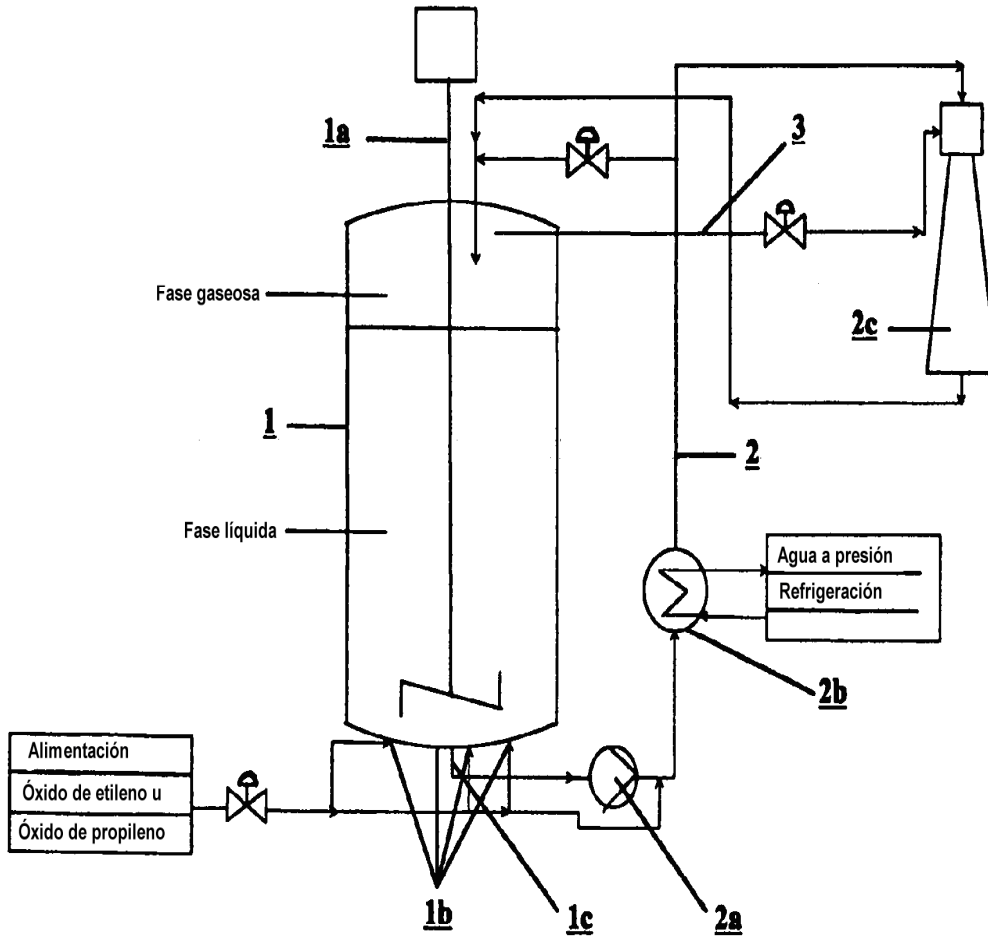


Figura 1
Esquema de flujos