

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 886**

51 Int. Cl.:  
**C07C 41/26** (2006.01)  
**C07C 43/13** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06730826 .2**  
96 Fecha de presentación: **31.03.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1880988**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.01.2008**

54 Título: **Procedimiento para producir éter de glicerilo**

30 Prioridad:  
**01.04.2005 JP 2005106587**  
**28.12.2005 JP 2005379439**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.03.2012**

73 Titular/es:  
**Kao Corporation**  
**14-10, Nihonbashi-Kayabacho, 1-chome Chuo-ku**  
**Tokyo 103-8210, JP**

72 Inventor/es:  
**SAITO, Akira;**  
**NAKA, Kenichi y**  
**SHIRASAWA, Takeshi**

74 Agente/Representante:  
**Arias Sanz, Juan**

ES 2 376 886 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 producir éter de glicerilo

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir éter de glicerilo.

10 **Técnica anterior**

Un éter de glicerilo obtenible mediante hidrólisis de un éter de glicidilo es un compuesto útil como, por ejemplo, disolvente, agente emulsionante, dispersante, detergente, agente espumante o similares.

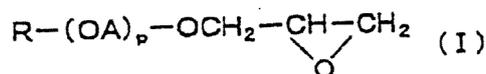
15 En general, un éter de glicerilo se produce en presencia de un catalizador; no obstante, como procedimiento capaz de producir un éter de glicerilo en ausencia de un catalizador, por ejemplo, se ha conocido un procedimiento que incluye la etapa de hidrolizar un éter de glicidilo con un agua en estado subcrítico (publicación de patente 1).

Publicación de patente 1: JP 2002-88000 A

20 El documento JP 2003 267401 A divulga un procedimiento de hidrólisis continua en el que el agua de la reacción se recicla.

**Resumen de la invención**

25 Específicamente, la presente invención se refiere a:  
un procedimiento para producir un éter de glicerilo, que incluye las etapas de introducir un compuesto representado por la fórmula general (I):

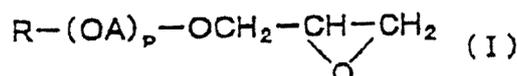


30 en la que R es un grupo de hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, todos o una parte de sus átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos por un átomo de flúor; OA, que puede ser idéntico o diferente, es un grupo oxialquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; y p es el número de 0 a 20, y agua a un reactor; y someter el compuesto a una reacción hidrolítica en condiciones en las que el agua está en estado subcrítico o en estado supercrítico,

35 en la que el procedimiento incluye la etapa de:  
(1) recoger agua de una mezcla de reacción después de la reacción hidrolítica, ajustando un pH del agua a un pH que varía de 3,5 a 12 e introduciendo el agua recogida en el reactor; o

(2) someter el agua recogida de una mezcla de reacción tras la reacción hidrolítica a un tratamiento de filtración con una membrana de ósmosis inversa hidrofílicamente tratada, e introducir el agua tratada resultante como agua reciclada en el reactor; y

45 un procedimiento para prevenir la coloración de un éter de glicerilo, producido mediante las etapas de:  
(A) introducir un compuesto representado por la fórmula general (I):



50 en la que R es un grupo de hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, todos o una parte de sus átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos por un átomo de flúor; OA, que puede ser idéntico o diferente, es un grupo oxialquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; y p es el número de 0 a 20, y agua a un reactor; y someter el compuesto a una reacción hidrolítica en condiciones en las que el agua está en estado subcrítico o en estado supercrítico, y

55 (B) recoger el agua de una mezcla de reacción tras la reacción hidrolítica e introducir el agua recogida en el reactor, en la que el procedimiento incluye la etapa, en la etapa (B), de:

(B-1) ajustar un pH del agua a un pH que varía de 3,5 a 12 e introducir el agua recogida en el reactor, o

(B-2) someter el agua recogida de una mezcla de reacción tras la reacción hidrolítica a un tratamiento de filtración con una membrana de ósmosis inversa hidrofílicamente tratada, e introducir el agua tratada resultante como agua reciclada en el reactor.

### **Descripción detallada de la invención**

No obstante, en el procedimiento mencionado con anterioridad, en caso de recoger agua de una mezcla de reacción después de una reacción hidrolítica, introducir el agua en un reactor en el que se lleva a cabo la reacción hidrolítica y usar el agua después para una reacción hidrolítica, con el fin de usar una gran cantidad del agua en la reacción hidrolítica al tiempo que reduce la pérdida de agua y mantener una selectividad de la reacción en un nivel alto, se han encontrado algunas desventajas en las que la calidad del éter de glicerilo resultante se reduce, tal como el aumento de la formación de subproductos distintos a los éteres de glicerilo con el paso del tiempo y un empeoramiento del tono del éter de glicerilo.

Específicamente, la presente invención se refiere a proporcionar un procedimiento para producir de forma eficiente un éter de glicerilo de calidad alta que es capaz de reducir la pérdida de agua que se va a usar y controlar la formación de subproductos, de modo que puede prevenir el empeoramiento del tono del éter de glicerilo.

Los presentes inventores han descubierto que existe una correlación entre un incremento en los subproductos como se ha mencionado anteriormente y la disminución del pH del agua que se va a usar en una reacción hidrolítica, de modo que la formación de subproductos durante la reacción se pueda controlar ajustando un pH del agua; además, los presentes inventores han descubierto que, con motivos desconocidos, incluso cuando la reacción hidrolítica de un éter de glicidilo se repite usando un agua obtenida sometiendo un agua recogida de una mezcla de reacción a un tratamiento de filtración con una membrana de ósmosis inversa, el color del éter de glicerilo se atenúa, de modo que se obtiene un éter de glicerilo de alta calidad. La presente invención se ha perfeccionado de este modo.

De acuerdo con la presente invención, la pérdida de agua que se va a usar se puede reducir y la formación de subproductos se puede controlar, de modo que se previene que un tono del éter de glicerilo empeore, de modo que se puede producir de forma eficiente un éter de glicerilo de calidad alta.

La presente invención es un procedimiento para producir un éter de glicerilo en el que se usa un éter de glicidilo como materia prima, que incluye las etapas de introducir la materia prima y el agua en un reactor y someter la materia prima a una reacción hidrolítica en condiciones en las que el agua está en un estado subcrítico o un estado supercrítico, una de las principales características del procedimiento reside en que el procedimiento incluye la etapa de:

(1) recoger agua de una mezcla de reacción después de la reacción hidrolítica, ajustando un pH del agua a un pH que varía de 3,5 a 12 e introduciendo el agua recogida en el reactor; o

(2) someter el agua recogida de una mezcla de reacción tras la reacción hidrolítica a un tratamiento de filtración con una membrana de ósmosis inversa hidrofílicamente tratada, e introducir el agua tratada resultante como agua reciclada en el reactor.

En la presente invención, un agua sin reaccionar que no se usa en la reacción hidrolítica de la materia prima se separa y recoge, y al menos una parte del agua recogida se introduce (recicla) en un reactor, de modo que se reduce la pérdida de agua. Asimismo, dado que el agua se somete a ajuste a un pH dado o a un tratamiento de filtración con una membrana de ósmosis inversa tratada hidrofílicamente, la degradación o reacciones secundarias de un éter de glicerilo no proceden durante la reacción hidrolítica en una medida que no sería ventajosa desde el punto de vista de la calidad del éter de glicerilo, de modo que el empeoramiento del tono del éter de glicerilo se puede evitar. Además, dado que la reacción hidrolítica se lleva a cabo en condiciones en las que el agua está en un estado subcrítico o un estado supercrítico, el agua usada de acuerdo con la cantidad estequiométrica contribuye de forma eficaz a la reacción, de modo que la reacción procede con una elevada selectividad de la reacción incluso en ausencia de un catalizador. Asimismo, el procedimiento de eliminación del catalizador del producto de la reacción se puede omitir, de modo que se puede producir con eficiencia un éter de glicerilo de alta calidad.

Los componentes y similares explicados en el presente documento más adelante se pueden usar solos o en una mezcla de dos o más tipos, siempre que la exhibición de los efectos deseados de la presente invención no se inhiba.

El éter de glicidilo útil como materia prima en la presente invención es un compuesto representado por la fórmula general (I) mencionada anteriormente.

En la fórmula mencionada anteriormente, el grupo de hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, una

parte o todos sus átomos de oxígeno puede estar sustituida por un átomo de flúor, que está representado con R, incluye, por ejemplo, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono, y similares.

5 Ejemplos específicos del grupo hidrocarburo incluyen, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-heptilo, un grupo n-octilo, un grupo n-nonilo, un grupo n-decilo, un grupo n-dodecilo, un grupo tetradecilo, un grupo hexadecilo, un grupo octadecilo, un grupo eicosilo, un grupo 2-propilo, un grupo 2-butilo, un grupo 2-metil-2-propilo, un grupo 2-pentilo, un grupo 3-pentilo, un grupo 2-hexilo, un grupo 3-hexilo, un grupo 2-octilo, un grupo 2-etilhexilo, un grupo fenilo, un grupo bencilo y similares. Además, el grupo hidrocarburo cuyo átomo de hidrógeno está sustituido por un átomo de flúor incluye, por ejemplo, los grupos hidrocarburo de ejemplos anteriores en los cuales el átomo de hidrógeno está sustituido por un átomo de flúor en una posición dada sin limitar los grados de sustitución o las posiciones de sustitución, incluidos grupos perfluoroalquilo, tales como un grupo nanofluorohexilo, un grupo hexafluorohexilo, un grupo tridecafluorooctilo, un grupo heptadecafluorooctilo y un grupo heptadecafluorododecilo y similares.

Ejemplos específicos del grupo oxialquileno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono representados por OA incluyen óxidos de alquileno, tales como un grupo de oxietileno, un grupo oxitrimetileno, un grupo oxipropileno y un grupo oxibutileno.

20 Aquí, el número de átomos de carbono del grupo hidrocarburo representado por R es, preferentemente, de 1 a 12, desde el punto de vista de mejorar la selectividad de la reacción. Asimismo, p es, preferentemente, de 0 a 6 y, más preferentemente, 0.

25 Ejemplos específicos del éter de glicidilo usado preferentemente como materia prima incluyen n-butilglicidiléter, 2-metil-2-propilglicidiléter, n-pentilglicidiléter, 2-metilbutilglicidiléter, n-hexilglicidiléter, 2-metil-pentilglicidiléter, fenilglicidiléter, n-octilglicidiléter, 2-etil-hexilglicidiléter, n-estearilglicidiléter, y similares.

30 En la presente invención, los tipos de agua que se puede usar en la reacción hidrolítica de la materia prima no están particularmente limitados, siempre que la exhibición de los efectos deseados de la presente invención no esté inhibida. El agua incluye, por ejemplo, agua sometida a intercambio iónico, agua destilada, agua sometida a tratamiento de filtración con ósmosis inversa tratada hidrofílicamente y similares, y las aguas que contienen una sal o similares, tales como agua corriente, se pueden usar sin causar desventajas, dentro del abanico que no altere las propiedades inherentes de la presente invención.

35 Además, como el agua que se puede usar en la reacción hidrolítica de la materia prima en la presente invención, el agua separada y recogida de una mezcla de reacción después de la reacción hidrolítica (mezcla de reacción después de que toda o una parte del agua se somete a una reacción hidrolítica) y sometida a un ajuste de pH o a un tratamiento de filtración con una membrana de ósmosis inversa como se describe más adelante (que en lo sucesivo en el presente documento se denomina "agua reciclada") se usa como al menos una parte del agua.

40 El pH del agua con pH ajustado es 3,5 o más, y el límite superior es, normalmente, 12 o similar. Preferentemente, el pH es de 4 a 9 y, más preferentemente, de 5 a 8, desde el punto de vista de controlar todavía más la formación de subproductos.

45 Como índice eficaz para la membrana de ósmosis inversa del agua sometida a un tratamiento de filtración con la membrana de ósmosis inversa mencionada anteriormente, una proporción de una concentración de iones ácidos de un agua reciclada y una concentración de iones ácidos de un agua recogida de una mezcla de reacción (concentración de iones ácidos en el agua reciclada/concentración de iones ácidos del agua recogida), es decir una proporción inhibitoria de iones ácidos, es, preferentemente, 1/2 o menor, y, más preferentemente, 1/10 o menor.

Aquí, el agua reciclada puede ser la obtenida del mismo sistema de reacción o la obtenida de sistemas diferentes. Una realización de este último incluye, por ejemplo, una realización del ejemplo 2 proporcionado más adelante.

55 En la presente invención, la cantidad del agua reciclada usada no está particularmente limitada y la cantidad del agua reciclada usada en una proporción molar con la cantidad de agua recién introducida en un reactor desde el exterior (agua introducida externamente) (agua reciclada/agua introducida externamente) es, preferentemente, 1 o más, y, más preferentemente, 10 o más. Se puede decir que esta proporción sirve como índice de una disminución de la pérdida del agua, en la que se puede decir, en general, que cuando mayor es el valor, menor es la pérdida de agua en las etapas de producción. Aquí, el agua que se puede usar en la reacción hidrolítica de la materia prima puede ser agua completamente reciclada.

Una realización de introducción de agua reciclada en un reactor no está particularmente limitada. El agua reciclada puede introducirse directamente en un reactor o el agua reciclada se puede mezclar con la materia prima y/o

introducir externamente y la mezcla se puede introducir en un reactor.

En el procedimiento de producción de la presente se produce un éter de glicerilo introduciendo una materia prima y agua como se ha mencionado anteriormente en un reactor y llevar a cabo una reacción hidrolítica de la materia prima. En la presente invención, la reacción hidrolítica se lleva a cabo en condiciones en las que el agua está en un estado subcrítico o un estado supercrítico, desde el punto de vista de aumentar la reactividad de la materia prima y el agua. Aquí, las condiciones en las que el agua está en un estado subcrítico se refieren a condiciones en las que el agua está a una temperatura alta de menor a la supercrítica (374 °C) y 200 °C o superior, y una presión igual o superior a la presión de vapor de saturación, y las condiciones en las que el agua está en estado supercrítico se refieren a condiciones en las que el agua está a una temperatura igual a la temperatura supercrítica (374 °C) o mayor, y una presión igual o superior a una presión supercrítica (22 MPa), específicamente las condiciones en las que el agua se puede mantener en un estado líquido a una temperatura de, preferentemente, 200 a 350 °C, y, más preferentemente, de 250 ° a 300 °C, y una presión de, preferentemente, de 1,5 a 100 MPa, y, más preferentemente, de 4,0 a 15 MPa, son preferibles.

La reacción hidrolítica se lleva a cabo en un reactor seleccionado dependiendo de las realizaciones del procedimiento de producción de la presente invención. El reactor no está particularmente limitado, siempre que el reactor sea capaz de llevar a cabo una reacción hidrolítica en las condiciones mencionadas anteriormente y de él se puede recoger un producto de reacción. Por ejemplo, en un caso en el que una reacción hidrolítica se lleva a cabo en un sistema discontinua, preferentemente se usa un reactor de tipo vaso, tal como una autoclave. Por otro lado, en un caso en el que una reacción hidrolítica se lleva a cabo en un sistema continuo, se puede usar, preferentemente, una forma tubular de tipo comunicante, tal como un reactor tubular, un reactor de tipo torre o un reactor de tipo mezclador estático, o un sistema semidiscontinuo, tal como un reactor de tipo vaso de agitación continuo, entre los que especialmente preferentemente se usa un reactor tubular, desde el punto de vista de tener una operabilidad y rigidez de presión marcadamente excelente durante una reacción de presión alta. Por tanto, en la presente invención, es preferible que la reacción hidrolítica se lleve a cabo de forma continua con un reactor tubular. Todos los reactores anteriores están disponibles comercialmente. Además, como reactor, se pueden usar aquéllos con o sin un medio de agitación y se prefieren aquéllos con el medio de agitación, desde el punto de vista de progresar homogéneamente la reacción.

El material del reactor que se puede usar en la presente invención no está particularmente limitado y arbitrariamente se puede usar un material que en general se puede emplear en una reacción química. Ejemplos específicos incluyen materiales de metal, tales como materiales de acero, tales como hierro puro, acero de carbono, hierro CAST, acero de níquel, acero inoxidable basado en austenita, acero inoxidable basado en martensita, acero inoxidable basado en ferrita, aleaciones de Fe-Cr-Ni, aleaciones de cobre, aleaciones de aluminio, aleaciones de Ni-Cr-Fe, aleaciones de Ni-Cu, aleaciones de Ni-Mo-Fe-Cr, aleaciones de cobalto, aleaciones de titanio, aleaciones de circonio, molibdeno, cromo o similares; vidrio duro, cristal de cuarzo, cerámicas de porcelana, revestimiento de vidrio, resinas sintéticas, materiales cerámicos y similares. Entre ellos, en un caso en el que una reacción se lleva a cabo en condiciones de temperatura de un estado subcrítico o un estado supercrítico para las que la corrosión del material se ha considerado una desventaja, se pueden usar, preferentemente, materiales metálicos tales como acero inoxidable basado en austenita, aleaciones de Ni-Cr-Fe y aleaciones de Ni-Mo-Fe-Cr y son más preferibles las aleaciones de Ni-Cr-Fe y las aleaciones de Ni-Mo-Fe-Cr. Aquí, en la etapa (2) de la presente invención, sometiendo una sustancia corrosiva, tal como un ácido, que está contenida en la materia prima, o un subproducto de la reacción, a un tratamiento de filtración con una membrana de ósmosis inversa, la acumulación de la sustancia corrosiva en un sistema de reacción se puede reducir, mediante lo cual la corrosión del material mencionado anteriormente se puede reducir.

Además, la cantidad de agua con respecto a la materia prima tras la reacción hidrolítica no está particularmente limitada. La cantidad de agua, calculada sobre una base molar, es, preferentemente, de 10 a 1000 veces, y, más preferentemente, de 20 a 500 veces la cantidad estequiométrica de la materia prima. En el intervalo anterior, el progreso de una reacción secundaria, tal como la dimerización de un éter de glicidilo como materia prima y un éter de glicerilo que se forma está controlado, de modo que aumenta la selectividad de la reacción del éter de glicerilo. Además, debido al peculiar fenómeno del sistema de la presente reacción, la cantidad de agua en condiciones que varían de 40 a 200 veces es todavía más preferible, desde el punto de vista de una productividad eficiente en las operaciones de reacción continua. Aquí, la cantidad de agua se refiere a una cantidad total del agua reciclada y al agua introducida desde el exterior. Es preferible que la proporción molar entre el agua reciclada y el agua introducida desde el exterior se fije como se ha mencionado anteriormente.

El procedimiento de producción de la presente invención también se puede llevar a cabo en un sistema discontinuo en el que se introduce una materia prima en una cantidad requerida para un único lote, y se lleva a cabo una reacción hidrolítica en un único ciclo, o alternativamente en un sistema continuo en el que se introduce de forma continua una materia prima y se lleva a cabo una reacción hidrolítica. Especialmente, es preferible que el procedimiento se lleve a cabo en un sistema continuo, que tenga propiedades tales como que el periodo de tiempo necesario en el aumento y disminución de la temperatura sea corto, el control de las condiciones de reacción sea

más fácil y la reacción pueda proceder con eficacia.

5 En un caso en el que el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo en un sistema discontinuo, es preferible que la materia prima y el agua se carguen de modo que la cantidad de agua respecto a la materia prima tras la reacción hidrolítica esté dentro del intervalo mencionado anteriormente. Por otro lado, en el caso en el que el procedimiento se lleva a cabo en un sistema continuo, es preferible que la cantidad de agua respecto a la materia prima se ajuste dentro del intervalo mencionado anteriormente en un estado estacionario de la reacción (es decir, un estado en el que los componentes implicados en la reacción estén en un nivel de equilibrio).

10 Cuando se lleva a cabo una reacción hidrolítica, la materia prima y el agua se introducen de forma individual en un reactor y/o se mezclan previamente y después se introducen en el reactor. En el caso en el que la materia prima y el agua se introducen en un reactor sin mezclar previamente, los componentes se mezclan en el reactor. Dado que un sistema de reacción no es homogéneo debido a una estructura química de un éter de glicidilo usado como materia prima, es preferible que la mezcla se lleve a cabo con un medio de agitación que tenga una fuerza de cizalladura fuerte. Como medio de agitación en un sistema discontinuo, preferentemente se puede usar, por ejemplo, un mezclador con propulsor, un homomezclador con agitación, un homomezclador, una pala de agitación en turbina de disco con alta cizalladura, una pala de agitación con paleta inclinada, una pala de agitación con paleta o similares; en un sistema continuo, preferentemente se puede usar un mezclador de tubería, un homomezclador de línea, un mezclador estático, un mezclador I.S.G., un mezclador ultrasónico, un homogeneizador de presión alta, una bomba tal como una bomba centrífuga de alta cizalladura, una dispersión o similar. Asimismo, es preferible que la reacción hidrolítica proceda en las condiciones de mezclado de acuerdo con dichos medios de agitación.

25 Además, aunque el tiempo de reacción no puede determinarse sin condiciones porque el tiempo de reacción difiere según la temperatura de la reacción, los tipos de las materias primas usadas y similares. En general, el tiempo de reacción se selecciona dentro del intervalo de 1 minuto a 10 horas, desde la finalización de la carga de las materias primas y similares en el caso de un sistema discontinuo o alternativamente desde un punto en el que la reacción alcanza un estado en equilibrio en el caso de un sistema continuo. Por ejemplo, en el caso en el que la reacción se lleve a cabo a 200 °C, el tiempo de reacción es, preferentemente, de 10 minutos o similar. Aquí, el tiempo de reacción en un reactor de tipo continuo se refiere a un periodo de tiempo en el que una mezcla de reacción reside en el reactor, que se expresa mediante un valor obtenido dividiendo el volumen de un reactor por los caudales de las materias primas por unidad de tiempo de introducción en el reactor.

35 En la presente invención, ya que la reacción hidrolítica se lleva a cabo en las condiciones en las que el agua está en estado subcrítico o estado supercrítico, la reacción puede proceder en ausencia de un catalizador, pero se puede añadir un catalizador ácido o básico. El catalizador que se puede usar en la presente invención no está particularmente limitado. El catalizador incluye, por ejemplo, un ácido, una base, un sistema combinado de un ácido y una base, y similar, que, en general, se pueden usar en la reacción hidrolítica.

40 En el caso en el que se usa un catalizador, la cantidad del catalizador usado no está particularmente limitada, siempre que se obtenga la eficiencia deseada de la reacción hidrolítica de la materia prima y la cantidad suele ser, preferentemente, de 0,01 a 10 partes en peso y, más preferentemente, de 0,1 a 5 partes en peso, en base a 100 partes en peso de la materia prima.

45 Del modo que se ha descrito anteriormente, se lleva a cabo la reacción hidrolítica de la materia prima de éster de glicidilo. Es preferible que la separación y recogida de agua de una mezcla de reacción tras la reacción hidrolítica se lleven a cabo usando, por ejemplo, un medio de separación y recolección tal como se describe más adelante en el presente documento.

50 El medio de separación y recolección que se puede usar en la presente invención se refiere a un medio capaz de recoger agua y componentes distintos a agua de una mezcla de reacción tras la reacción hidrolítica. La recogida de los componentes distintos a agua y la recogida del agua se puede llevar a cabo en una unidad única (Realización 1) o cada recogida puede llevarse a cabo de forma independiente (Realización 2) Es preferible usar un medio de separación y recolección capaz de recoger agua y componentes distintos a agua de acuerdo con la Realización 1, desde el punto de vista de facilitar el procedimiento.

55 La mezcla de reacción tras la reacción hidrolítica en la presente invención tiene una propiedad de permitir separar los componentes distintos del agua (incluido un producto de reacción éster de glicerilo) y el agua en dos capas dependiendo de la estructura química del éter de glicerilo usado como materia prima. Por tanto, para un medio de separación y recolección capaz de recoger agua y componentes distintos a agua de acuerdo con la Realización 1 incluyen por ejemplo, una separación por diferencia de densidades, separación por membranas y similares. La separación por diferencia de densidades incluye establecer la separación con un separador de aceite de tipo API, un separador de aceite de tipo CPI, un separador de aceite de tipo PPI o similares; centrifugación con una centrifuga Sharples, una centrifuga De Laval o similares; una ciclona de humedad y similares. La separación de membrana incluye una membrana de filtración precisa, una membrana de ultrafiltración, una membrana de RO suelta

(membrana de ósmosis inversa laxa), una membrana de ósmosis inversa y similares. Entre ellos, es preferible la separación por precipitación, porque la mezcla de reacción puede separar en dos capas de componentes que no son agua (capa superior) y agua (capa inferior) simplemente introduciendo la mezcla de reacción y dejando que ésta precipite, los componentes que no son agua se recogen mediante la recogida de agua, de modo que se posibilita llevar a cabo la recogida de los componentes que no son agua y la recogida de agua en una única unidad.

Por otro lado, un medio de separación y recolección capaz de recoger agua y componentes distintos a agua de acuerdo con la Realización 2 incluye por ejemplo, un medio que comprende una combinación de evaporación y de condensación de Liebig. Después de introducir la mezcla de reacción en un evaporador, la mezcla de reacción se calienta hasta una temperatura igual o superior al punto de ebullición del agua, de modo que se permite que el agua se evapore, de modo que los componentes distintos al agua permanezcan en el evaporador y se recojan. El agua evaporada se enfría con un condensador de Liebig y se recoge como agua. Como alternativa, la separación y la recogida se pueden llevar a cabo usando procedimientos de destilación, tales como rectificación en lugar de los procedimientos de evaporación.

Aquí, no toda el agua se tiene que recoger necesariamente de la mezcla de reacción. La cantidad de agua que se va a recoger se puede determinar adecuadamente y se puede recoger al menos una parte del agua en la mezcla de reacción.

A continuación, en la etapa (1), el agua recogida se somete a un ajuste de pH hasta un valor dado y, después, se introduce en un reactor en el que se lleva a cabo una reacción hidrolítica. Dado que el pH del agua reciclada se reduce con el paso del tiempo, el ajuste de pH del agua se lleva a cabo con, por ejemplo, un agente de ajuste de pH como se menciona más adelante en el presente documento.

El agente de ajuste de pH como se menciona anteriormente incluye, por ejemplo, adsorbentes de iones, tales como adsorbentes de iones inorgánicos y resinas de intercambio iónico; agentes neutralizantes, tales como bases inorgánicas y bases orgánicas. Es preferible que el procedimiento de producción de la presente invención se lleve a cabo en un sistema continuo. Usando el adsorbente de iones inorgánicos o la resina de intercambio iónico, la disminución del pH del agua se puede controlar poniendo en contacto estos adsorbentes iónicos con agua; por tanto, en el caso en el que el procedimiento de producción de la presente invención se lleva a cabo en un sistema continuo, es preferible usar estos adsorbentes como agentes de ajuste de pH.

El adsorbente de iones inorgánicos incluye, por ejemplo, óxidos compuestos metálicos tales como hidrotalcita, ceolita y silicato de magnesio; óxidos metálicos, tales como alúmina, sílice, óxido de magnesio, óxido de cinc y óxido de calcio; carbón activado; arcilla activada, y similares, y se prefiere la hidrotalcita. La resina de intercambio iónico incluyen por ejemplo, resinas de intercambio aniónico fuertemente básicas, resinas de intercambio aniónico débilmente básicas, membranas de intercambio aniónico, fibras de intercambio aniónico, y similares, y se prefieren las resinas de intercambio aniónico débilmente básicas. Entre ellos, preferentemente se usan los adsorbente de iones inorgánicos por sus excelentes capacidades de ajuste de pH. Aquí, la cantidad de adsorbente iónico usado se puede determinar en función de la cantidad del éter de glicidilo usado en la reacción. La cantidad de de adsorbente iónico usada es, preferentemente, de 0,01 a 20 partes en peso, y, más preferentemente, de 0,1 a 10 partes en peso, en base a 100 partes en peso del éter de glicidilo.

Los agentes neutralizantes incluyen, por ejemplo, bases inorgánicas, tales como carbonatos metálicos, tales como carbonato sódico, carbonato potásico, carbonato cálcico, carbonato magnésico, hidrógenocarbonato sódico e hidrógenocarbonato potásico, hidróxidos metálicos, tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido cálcico, hidróxido de magnesio e hidróxido de aluminio, y fosfatos metálicos, tales como fosfato cálcico e hidrogenofosfato cálcico; y bases orgánicas, tales como amoníaco, anilina, etilamina, dietilamina, trietilamina, butilamina y piridina.

El procedimiento de ajuste de pH incluye, por ejemplo, un procedimiento que incluye las etapas de empaquetar una columna con un adsorbente de iones inorgánicos o una resina de intercambio iónico como se ha mencionado anteriormente, y dejar que el agua separada y recogida pase a través de la columna. Aquí, un medio de tratar agua separada y recogida en la columna, el tratamiento se puede llevar a cabo en un sistema continuo o un sistema discontinuo sin que tenga ninguna desventaja. En un sistema continuo, el agua separada y recogida se puede tratar en serie o tratar en circulación mediante un tanque de almacenamiento temporal o similar. Como alternativa, el procedimiento incluye, por ejemplo, un procedimiento de añadir un agente neutralizante como se ha mencionado anteriormente al agua separada y recogida, y ajustar una solución mixta hasta un pH deseado. El ajuste del pH se puede llevar a cabo mediante uno cualquiera de estos procedimientos o una combinación de los mismos. En el caso en el que el procedimiento de producción de la presente invención se lleva a cabo en un sistema continuo, el primer procedimiento de usar un adsorbente o similar es más preferible porque facilita el ajuste del pH del agua.

Aquí, en la presente invención, el pH del agua es un valor medido a una temperatura habitual y a una presión normal. El procedimiento de medir el pH en la presente invención no está particularmente limitado. El procedimiento

incluye, por ejemplo, un procedimiento indicador, un procedimiento de electrodos metálicos con un electrodo de hidrógeno, un electrodo de antimonio o similares, y un procedimiento de electrodo de cristal. Aquí, la medición del pH se puede llevar a cabo tecnológicamente dentro del intervalo numérico calculado a una temperatura habitual y a una presión normal de acuerdo con los cambios de temperatura y de presión.

5 Aquí, en el caso en el que el agua se recoge mediante un medio de separación y recogida que es capaz de recoger agua y componentes que no son agua de acuerdo con la realización 2 mencionada anteriormente, el pH del agua recogida puede ser de 3,5 o superior en algunos casos. En la aplicación de la etapa (1), en tal caso, la recogida del agua y el ajuste del pH del agua se supone que se llevan a cabo al mismo tiempo. Además, incluso si el pH del agua  
10 recogida ya está en el intervalo de pH de 3,5 a 12 en un caso en el que el procedimiento pasa por procedimientos de ajuste de pH como se ha mencionado anteriormente, el ajuste de pH se considera que se lleva a cabo en la presente invención.

15 Por otro lado, en la etapa (2), el agua recogida se somete a un tratamiento de filtración con una membrana de ósmosis inversa tratada hidrofílicamente y, después, el agua filtrada se introduce en un reactor en el que se lleva a cabo una reacción hidrolítica. El tratamiento de filtración se lleva a cabo usando una membrana de ósmosis inversa tratada hidrofílicamente como se menciona más adelante.

20 Un material de la membrana de ósmosis inversa incluye una membrana basada en ácido acético celulosa, una membrana basada en poliamida aromática, una membrana basada en polibencimidazolona, una membrana basada en poliacrilonitrilo, una membrana basada en polisulfona y membranas compuestas de las mismas, y similares. De acuerdo con la presente invención, se usa una membrana de baja contaminación en la que se somete una superficie de estos materiales a un tratamiento hidrofílico.

25 Como una forma de la membrana de ósmosis inversa, en realidad se han usado las que tienen una forma espiral, una forma tubular, una forma capilar, una forma de hilo hueco, una forma de membrana plana o similares, cualquiera de las cuales se puede usar en la presente invención.

30 Como la membrana de ósmosis inversa, los productos disponibles comercialmente comercializados por TORAY INDUSTRIES, INC., NITTO DENKO CORPORATION, y similares. En el caso en el que se use como índice la eliminación de iones cloruro, se prefieren los que tengan una proporción de inhibición del 50 % o más, los que tengan una proporción de inhibición del 90 % o más son más preferibles, y tengan una proporción de inhibición del 99 % o más son todavía más preferibles.

35 La presión de operación para llevar a cabo la filtración por ósmosis inversa es, preferentemente, 0,1 MPa o más, desde el punto de vista de posibilitar acelerar la velocidad de permeación de un líquido, acortar el tiempo de tratamiento y compactar el área de la membrana, y la presión de operación es, preferentemente, 10 MPa o menos, desde el punto de vista de no requerir rigidez de la presión del aparato y de facilitar la gestión y el mantenimiento. Desde estos puntos de vista, la presión de operación para llevar a cabo la filtración por ósmosis inversa es,  
40 preferentemente, de 0,1 a 10 MPa, y, más preferentemente, de 0,5 a 5 MPa.

En el tratamiento de filtración con una membrana de ósmosis inversa, la propiedad de filtración está influida por un pH del agua sometido a un tratamiento de filtración. En general, la reacción química usando un agua subcrítica o un agua supercrítica tiende a ser ácida. Por tanto, en la presente invención, el ajuste de pH del agua recogida se puede  
45 llevar a cabo antes del tratamiento de filtración, desde el punto de vista de retirar una sustancia ácida del agua recogida de la mezcla de reacción. Además, el ajuste de pH del agua recogida de la mezcla de reacción se puede llevar a cabo antes o después del tratamiento de filtración, desde el punto de vista de prevenir la corrosión del aparato. En este caso, el pH del agua es, preferentemente, de 5 a 10, y, más preferentemente, de 7 a 9. Aquí, el ajuste del pH del agua se lleva a cabo con, por ejemplo, un agente de ajuste de pH como se ha mencionado  
50 anteriormente.

El procedimiento de ajuste de pH se puede llevar a cabo en uno cualquiera de, por ejemplo, un sistema continuo, un sistema discontinuo, un sistema semicontinuo o similares, sin causar ninguna desventaja. En el sistema continuo, el agua separada y recogida se puede someter a tratamientos en serie o se puede someter a tratamientos en  
55 circulación mediante un tanque de almacenamiento temporal o similar. Como alternativa, el procedimiento incluye, por ejemplo, un procedimiento, que incluye las etapas de añadir un agente neutralizante como se ha mencionado anteriormente al agua separada y recogida, y ajustar hasta un pH deseado. El ajuste del pH se puede llevar a cabo mediante uno cualquiera de estos procedimientos o una combinación de los mismos.

60 En el caso en el que el procedimiento de producción de la presente invención se realice en un sistema continuo en la etapa (1), como se pone de ejemplo en el Ejemplo 1 que se indica más tarde, el procedimiento incluye una realización en la que una serie de procedimientos que incluyen las etapas de separar y recoger agua de una mezcla de reacción que sale de un reactor, permitiendo el agua que pase a través de una columna empaquetada con, por ejemplo, el adsorbente mencionado anteriormente o similar para ajustar el pH del agua, e introducir el agua de

nuevo en el reactor a través de una línea de circulación con el fin de usar en una reacción hidrolítica adicional, se llevan a cabo en el mismo aparato. Asimismo, en el caso en el que el procedimiento se realice en un sistema continuo en la etapa (2), como se pone de ejemplo en el Ejemplo 3 que se indica más tarde, el procedimiento incluye una realización en la que una serie de procedimientos que incluyen las etapas de separar y recoger agua de una mezcla de reacción que sale de un reactor, sometiendo después el agua a un tratamiento de filtración con un filtro de ósmosis inversa e introduciendo el agua tratada de nuevo en el reactor a través de una línea de circulación con el fin de usar en una reacción hidrolítica adicional, se llevan a cabo en el mismo aparato. Por otro lado, en el caso en el que el procedimiento se realice en un sistema discontinuo en la etapa (1), como se pone de ejemplo en el Ejemplo 2 que se indica más tarde, el procedimiento incluye una realización en la que una serie de procedimientos que incluyen las etapas de separar y recoger agua de una mezcla de reacción, por ejemplo, añadiendo un agente de neutralización mencionado anteriormente al agua recogida para ajustar un pH del agua e introduciendo el agua después de ajustar el pH en el reactor, se llevan a cabo en el mismo aparato o en diferentes aparatos. Aquí, la realización de introducir un agua reciclada en un reactor no está particularmente limitada y el agua reciclada puede introducirse directamente en un reactor o el agua reciclada puede mezclarse con una materia prima y/o introducir agua externamente, y la mezcla se introduce en un reactor.

Un producto de reacción éter de glicerilo se obtiene como un componente distinto al agua anterior. El componente distinto a agua normalmente se puede usar para un éter de glicerilo directamente. Por ejemplo, en el caso en el que se usa un catalizador, es preferible que el éter de glicerilo se purifique adicionalmente por medio de evaporación, destilación, extracción, filtración de precisión, adsorción o similares, de acuerdo con, por ejemplo, un procedimiento conocido.

Como se ha descrito anteriormente se obtiene un éter de glicerilo. En el caso en el que el agua recogida del modo mencionado anteriormente no esté sujeta a un ajuste de pH o no se someta a un tratamiento de filtración con una membrana de ósmosis inversa, el pH del agua que se va a usar en la reacción hidrolítica de una materia prima se disminuye con el paso del tiempo o la formación de subproductos aumenta en consecuencia, la degradación y las reacciones secundarias del éter de glicerilo es probable que procedan y la elución del metal se produce en función del reactor usado, de modo que el éter de glicerilo tiene un tono peor o se acompaña de un olor irritante. De acuerdo con el procedimiento de producción de la presente invención, incluso cuando se usa agua reciclada en una reacción hidrolítica durante un periodo de tiempo prolongado se puede obtener un éter de glicerilo de alta calidad suprimiendo la generación de varios fenómenos como se ha mencionado anteriormente.

Aquí, en la presente invención, el tono del éter de glicerilo se determina mediante el procedimiento de Gardner (como se prescribe en el documento JIS K 0071-2). El éter de glicerilo obtenible mediante el procedimiento de producción de la presente invención tiene un tono de, preferentemente 4 o menos, y, más preferentemente, de 3 o menos.

Además, el ajuste del pH o el tratamiento de filtración con una membrana de ósmosis inversa del agua recogida de una mezcla de reacción en el procedimiento de producción de la presente invención se puede entender como un medio de prevenir la coloración de un éter de glicerilo, en caso de verla desde el lado del éter de glicerilo obtenible mediante el procedimiento. Por tanto, como una realización de la presente invención, un procedimiento para prevenir la coloración de un éter de glicerilo, producido por las etapas de (A) introducción de un compuesto representado por la fórmula general (I) mencionada anteriormente, y agua en un reactor e introduciendo el compuesto en una reacción hidrolítica en condiciones en las que el agua está en un estado subcrítico o un estado supercrítico, y (B) recoger agua de la mezcla de reacción tras la reacción hidrolítica e introducir el agua recogida en el reactor, en el que se proporciona el procedimiento para prevenir la coloración de un éter de glicerilo comprende la etapa, en la etapa (B), de (B-1) ajustar un pH del agua a 3,5 o más e introducir el agua recogida en el reactor; o (B-2) someter el agua a un tratamiento de filtración con una membrana de ósmosis inversa hidrofílicamente tratada e introducir el agua tratada resultante como agua reciclada en el reactor. Con respecto a los procedimientos de cada etapa en el procedimiento, la etapa (B-1) se puede llevar a cabo de acuerdo con la descripción de la etapa (1) mencionada anteriormente, y la etapa (B-2) se puede llevar a cabo de acuerdo con la descripción de la etapa (2) mencionada anteriormente.

## EJEMPLOS

### Ejemplo 1 (Ejemplo de Referencia)

Se usó un aparato de reacción mostrado en la Figura 1. El aparato mostrado en la figura 1 comprende un reactor tubular 1, una parte de separación y recogida 2, una parte de introducción de agua 3, una parte de introducción de materia prima 4. Cada una de las partes de introducción de agua 3 y de introducción de materia prima 4 está conectada al reactor tubular 1 y el reactor tubular 1 está conectado a la parte de separación y recogida 2 mediante un tubo de circulación de agua 5. En la parte de separación y recogida 2 se usa un separador por precipitación y el tubo de circulación de agua 5 está equipado con una parte de tratamiento de agua 6 y una bomba de circulación de agua 7. En la parte de tratamiento de agua 6, como adsorbente de iones inorgánicos se usó una columna de acero SUS empaquetada con 200 g de KYOWARD 1015 [hidrotalcita, comercialmente disponible en Chemical Industries].

Tras comenzar la producción de un éter de glicerilo, una parte de separación y recogida 2 se cargó con 13 kg de agua intercambiada con iones. Se introdujo de forma continua en un reactor tubular 1 (diámetro del tubo: 16 mm, longitud del tubo: 11 m y material: SUS316) fueron una material prima de 2-etil-hexil-glicidiléter a una velocidad de 50,1 g/minuto, y agua sometida a intercambio iónico (pH inicial 6,8) a un caudal de 28,6 g/minuto de una parte de introducción de material prima 4 y una parte de introducción de agua 3, y el agua de la parte de separación y recogida 2 a un caudal de 464,3 g/minuto mediante un tubo de circulación 5, respectivamente. Una mezcla de reacción se introdujo en la parte de separación y recogida 2 a través de una válvula de retropresión 8. El reactor tubular 1 se calentó con un calentador, de modo que la temperatura del fluido interno (temperatura de reacción) alcanzó 275 °C. Por otro lado, la presión interna del reactor tubular 1 (presión de reacción) se ajustó a 8 MPa. En el reactor tubular 1, la reacción hidrolítica de la materia prima se llevó a cabo en las condiciones de presión y temperatura, es decir en las condiciones en las que el agua estaba en un estado subcrítico. Aquí, la cantidad de agua con respecto a la materia prima en el equilibrio de la reacción, sobre una base molar, fue 100 veces su cantidad estequiométrica. Después de la reacción hidrolítica, la mezcla de reacción se enfrió mediante una parte de enfriamiento (50 °C) y, después, la mezcla de reacción alcanzó la parte de separación y recogida 2. En la parte de separación y recogida 2, la mezcla de reacción se pudo separar en dos capas y el agua se recogió como una capa inferior. El agua se dejó pasar a través de un aparte de tratamiento de agua 6 mediante un tubo de circulación de agua 5, para ajustar el pH del agua todas las veces y, después, el agua se introdujo en el reactor tubular 1.

Mediante los procedimientos anteriores se produjo un éter de glicerilo. Cada cuatro horas desde la introducción del éter de glicidilo y el comienzo de la reacción hidrolítica se recogió el producto de la reacción hasta transcurridas 28 horas. La selectividad de la reacción y la proporción de degradación del éter de glicerilo, como se ha calculado a partir del cromatograma de gases del producto de reacción obtenido durante un periodo desde el principio de la recogida a la introducción de 300 g de 2-etil-hexil-glicidil-éter en el reactor tubular 1, y el tono del éter e glicerilo se muestra en la Tabla 1. el PH (medido a temperatura ambiente y presión normal, de acuerdo con el procedimiento de electrodos de cristal) del agua recogida de la mezcla de reacción después de pasarla a través de una parte de tratamiento de agua 6 mientras se recogió el producto de la reacción también se muestra en la Tabla 1.

Aquí, la selectividad de la reacción se calculó mediante: Una proporción de formación de éter de glicerilo formado/una proporción de conversión del éter de glicidilo introducido x 100. Además, la proporción de degradación se calculó mediante la proporción de la formación del producto degradado de un éter de glicerilo. El tono se determinó mediante el procedimiento de Gardner (como se indica en el documento JIS K 0071-2).

### **Ejemplo comparativo 1**

Se usó el mismo aparato que se muestra en la Figura 1, a excepción de que en este ejemplo se fijó que el agua recogida se introducía directamente en el reactor tubular 1 desde una parte de separación y recogida 2 mediante un tubo de circulación de agua 5 sin fijar una parte de tratamiento de agua 6.

Tras comenzar la producción de un éter de glicerilo, la parte de separación y recogida 2 se cargó con 13 kg de agua intercambiada con iones. Una material prima de 2-etil-hexil-glicidiléter se introdujo de forma continua en un reactor tubular 1 a una velocidad de 50,1 g/minuto, y agua sometida a intercambio iónico (pH inicial 6,8) a un caudal de 28,6 g/minuto de una parte de introducción de material prima 4 y una parte de introducción de agua 3, y el agua de la parte de separación y recogida 2 a un caudal de 464,3 g/minuto mediante un tubo de circulación 5, respectivamente. Una mezcla de reacción se introdujo en la parte de separación y recogida 2 a través de una válvula de retropresión 8. El reactor tubular 1 se calentó con un calentador, de modo que la temperatura del fluido interno (temperatura de reacción) alcanzó 275 °C. Por otro lado, la presión interna del reactor tubular 1 (presión de reacción) se ajustó a 8 MPa. En el reactor tubular 1, la reacción hidrolítica de la materia prima se llevó a cabo en las condiciones de presión y temperatura, es decir en las condiciones en las que el agua estaba en un estado subcrítico. Después de la reacción hidrolítica, la mezcla de reacción se enfrió mediante una parte de enfriamiento (50 °C) y, después, alcanzó la parte de separación y recogida 2. En la parte de separación y recogida 2, la mezcla de reacción se pudo separar en dos capas y el agua se recogió como una capa inferior. El agua se introdujo en el reactor tubular 1 todas las veces a través de un tubo de circulación de agua 5.

Mediante los procedimientos anteriores se produjo un éter de glicerilo. Cada cuatro horas desde la introducción del éter de glicidilo y el comienzo de la reacción hidrolítica se recogió el producto de la reacción hasta transcurridas 16 horas. La selectividad de la reacción y la proporción de degradación del éter de glicerilo, como se ha calculado a partir del cromatograma de gases del producto de reacción obtenido durante la introducción de 300 g de 2-etil-hexil-glicidil-éter en el reactor tubular 1 desde que comenzó la recogida, y el tono del éter e glicerilo se muestra en la Tabla 1. el PH del agua recogida de la mezcla de reacción y en un estado de la capa inferior de la parte de separación y recogida 2 también se muestra en la Tabla 1.

Aquí, la selectividad de la reacción, la proporción de la degradación y el tono del éter de glicerilo y el pH del agua se calcularon o determinaron del mismo modo que en el ejemplo 1.

[Tabla 1]

	Tiempo de operación (h)	pH del agua	Selectividad de la reacción	Proporción de degradación (%)	Tono (G)
Ej. 1	4	6,2	97,8	0,6	2
	8	5,2	97,6	0,6	2
	12	5,0	97,3	0,6	2
	16	5,0	97,8	0,6	2
	20	4,9	98,1	0,6	2
	24	5,0	98,2	0,6	2
	28	5,0	97,8	0,6	2
Ej. Comp. 1	4	3,4	97,6	2,4	8
	8	3,3	97,4	2,6	9
	12	3,2	97,2	2,8	9
	16	3,2	97,1	3,1	10

5 En el ejemplo 1 se llevó a cabo una reacción hidrolítica usando un adsorbente de iones inorgánicas como agente de ajuste del pH, el pH del agua recogida de la mezcla de reacción se ajustó continuamente tras la reacción hidrolítica y, después, el agua ajustada se circuló en el reactor. Como resultado, como se muestra en la Tabla 1, cuando se opera un periodo de tiempo largo, se mostró una selectividad alta de la reacción del éter de glicerilo y la proporción de degradación del éter de glicerilo fue baja y no se encontró empeoramiento del tono.

10 Por otro lado, se llevó a cabo una reacción hidrolítica sin usar un agente de ajuste de pH del agua y el agua recogida de una mezcla de reacción se hizo circular directamente en el reactor. Como resultado, como se muestra en la Tabla 1, la selectividad de la reacción tiende a disminuir con el paso del tiempo, de modo que la proporción de degradación fue, evidentemente, superior a las del ejemplo 1. Asimismo, se encontró el empeoramiento marcado del tono.

### 15 Ejemplo 2 (Ejemplo de Referencia)

Se usó un aparato de reacción mostrado en la Figura 2. El aparato que se muestra en la Figura 2 comprende un reactor tubular 1, una parte de separación y recogida 2, una parte de introducción de agua 3, una parte de introducción de materia prima 4 y una válvula de retropresión 8. Cada una de las partes de introducción de agua 3 y de introducción de materia prima 4 está conectada al reactor tubular 1 y el reactor tubular 1 está conectado a la parte de separación y recogida 2. Como parte de separación y recogida 2 se usó un separador por precipitación.

20 Al agua recogida y separada tras 20 horas desde la introducción del éter de glicidilo y al comienzo de la reacción hidrolítica en el ejemplo Comparativo 1 se añadió hidróxido sódico como agente neutralizante para ajustar el pH del agua recogida a 6,0. De forma continua se introdujeron en el reactor tubular 1 el agua recogida a una velocidad de 15,9 ml/minuto de una parte de introducción de agua 3 y 2-etil-hexil-glicidiléter a una velocidad de 1,8 ml/minuto desde una parte de introducción de materia prima 4, respectivamente. Una mezcla de reacción se introdujo en la parte de separación y recogida 2, a través de una válvula de retropresión 8. Aquí, la temperatura del fluido interno dentro del reactor tubular 1 se mantuvo a 280 °C con un baño de aceite. Por otro lado, la presión dentro del reactor tubular 1 se ajustó a 8 MPa. En el reactor tubular 1, la reacción hidrolítica de la materia prima se llevó a cabo en las condiciones de presión y temperatura, es decir en las condiciones en las que el agua estaba en un estado subcrítico. Aquí, la cantidad de agua con respecto a la materia prima en el equilibrio de la reacción, sobre una base molar, fue 100 veces su cantidad estequiométrica. Después de la reacción hidrolítica, la mezcla de reacción se enfrió mediante una parte de enfriamiento (50 °C) y, después, la mezcla de reacción alcanzó la parte de separación y recogida 2. En la parte de separación y recogida 2, la mezcla de reacción se pudo separar en dos capas y el producto de la reacción se recogió como una capa superior. Mediante los procedimientos anteriores se recogió el producto de reacción tras 2 horas desde un punto en el que los componentes de la reacción estaban en un estado de equilibrio. La selectividad por el éter de glicerilo calculada a partir del cromatograma de gases del producto de reacción obtenido durante un periodo desde el comienzo de la recogida hasta la introducción de 20 g de 2-etil-hexil-glicidiléter fue de 98,3 %. Además, la proporción de degradación del éter de glicerilo fue de 0,7 %.

45 En el ejemplo 2, ajustando el pH del agua separada y recogida después la reacción hidrolítica del ejemplo comparativo 1 y usando el agua de la reacción hidrolítica se obtuvo una selectividad de la reacción alta del éter de glicerilo y la proporción de degradación del éter de glicerilo también se pudo controlar en un nivel bajo. Además, no se encontró el empeoramiento del tono.

### Ejemplos 3 y 4

50 Se usó un aparato de reacción mostrado en la Figura 3. El aparato mostrado en la Figura 3 comprende un reactor tubular 9, una parte de separación y recogida 10, un tanque de almacenamiento 11, un filtro de ósmosis inversa 12 y

un tanque de almacenamiento 13.

Tras comenzar la producción de un éter de glicerilo, se introdujo de forma continua en un reactor tubular 9 2-etilhexil-glicidiléter (pureza: 99,8 % o más) a una velocidad de 0,108 kg/minuto y agua intercambiada con iones a una velocidad de 1,075 kg/minuto y los componentes reaccionaron de forma continua a 270 °C. La presión dentro del reactor tubular 9 (presión de reacción) se ajustó a 8,0 MPa. En el reactor tubular 9, la reacción hidrolítica de la materia prima se llevó a cabo en las condiciones de presión y temperatura, es decir en las condiciones en las que el agua estaba en un estado subcrítico. Aquí, la cantidad de agua con respecto a la materia prima en el equilibrio de la reacción, sobre una base molar, fue 100 veces su cantidad estequiométrica. Después de la reacción hidrolítica, la mezcla de reacción se enfrió mediante una parte de enfriamiento (70 °C) y, después, la mezcla de reacción alcanzó la parte de separación y recogida 10. En la parte de separación y recogida 10, la mezcla de reacción se pudo separar en dos capas mediante separación por precipitación y un producto de la reacción (éter de glicerilo) se aisló como una capa superior de la fase oleosa. Por otro lado, una fase acuosa de la capa inferior se recogió en un tanque de almacenamiento 11 a una velocidad de 1,054 kg/minuto y la fase acuosa recogida se recogió de forma continua en el tanque de almacenamiento 13, directamente en el Ejemplo 3, o como agua tratada en el Ejemplo 4, obtenido mediante ajuste de la fase acuosa recogida a un pH de 9,0, introduciendo la fase acuosa en un filtro de ósmosis inversa (comercialmente disponible de NITTO DENKO CORPORATION, LF10-D2, membrana de ósmosis inversa basada en poliamida aromática, hidrofílicamente tratada, de forma espiral de 1,8 m<sup>2</sup>, 2 pulgadas, proporción de inhibición del ion cloruro; 99,5 %) a una presión de 2,0 MPa y un caudal de 5,0 l/min y sometiendo la fase acuosa a un tratamiento de filtración con la membrana de ósmosis inversa a una velocidad de permeación de 1,000 kg/min.

Las concentraciones del ion cloruro en este caso fueron tales que el agua antes de la permeación fue 1,15 mmol/kg y el agua tratada después de la permeación fue 0,001 mmol/kg, de modo que muestra una proporción de inhibición de 99,9 %. El agua concentrada no perneada a través de la membrana de ósmosis inversa se devolvió de nuevo a un tanque de almacenamiento 11 y el tanque de almacenamiento 11 se controló extrayendo el agua de modo que la superficie del líquido se equilibrara. El agua tratada recogida en el tanque de almacenamiento 13 se usó como agua reciclada y el agua reciclada se introdujo continua y complementariamente en el reactor tubular 9 a una velocidad de 1.000 kg/min en lugar de controlar la cantidad introducida de agua intercambiada con iones a 0,075 kg/min.

Mediante los procedimientos anteriores se produjo de forma continua un éter de glicerilo. El pH del agua reciclada tras 9 horas desde la introducción del éter de glicidilo y el comienzo de la reacción hidrolítica fue de 4,2 en el Ejemplo 3. Asimismo, las concentraciones del ion ácido en el agua reciclada (concentración total de ácido clorhídrico y ácido fórmico) fueron 0,25 mmol/kg en el Ejemplo 3 y 0,02 mmol/kg en el Ejemplo 4. Además, se determinó un tono del producto de la reacción mediante el método de Gardner (Como se indica en el documento JIS K 0071-2). Los resultados se muestran en la tabla 2.

### Ejemplo comparativo 2

Se usó un aparato de reacción mostrado en la Figura 4. El aparato mostrado en la Figura 4 comprende un reactor tubular 9, una parte de separación y recogida 10 y un tanque de almacenamiento 11.

La materia prima se dejó reaccionar del mismo modo que en el Ejemplo 3 y la mezcla de reacción resultante se dejó separar en una fase oleosa que contiene el éter de glicerilo y una fase acuosa, sometiendo la mezcla de reacción a una separación por precipitación en la parte de separación y recogida 10. La fase acuosa se recogió en un tanque de almacenamiento 11 y se usó como agua reciclada y el agua reciclada se introdujo complementariamente en el reactor tubular 9 a una velocidad de 1.000 kg/min en lugar de controlar la cantidad introducida de agua intercambiada con iones a 0,075 kg/min y se controló extrayendo el agua de modo que la superficie del líquido del tanque de almacenamiento 11 se equilibrara.

El pH del agua reciclada tras 9 horas desde la introducción del éter de glicidilo y de comenzar la reacción hidrolítica fue 3,3 y la concentración de iones ácidos del agua reciclada fue 2,72 mmol/kg. Los resultados del tono de Gardner del producto de la reacción se muestran en la Tabla 2.

[Tabla 2]

	Tratamiento de filtración con membrana de ósmosis inversa hidrofílicamente tratada	Tono de Gardner del producto de reacción
Ej. 3	Positivo	1
Ej. 4	Positivo	1
Ej. Comp. 2	Negativo	12

A partir de los resultados anteriores, los productos de reacción mantuvieron un tono de 1 en los Ejemplos 3 y 4, sin mostrar cambios en el tono. Por otro lado, en el Ejemplo comparativo 2 en el que el agua no se somete a un

5 tratamiento de filtración con una membrana de ósmosis inversa, el tono sufre un cambio a 12, un color marrón; por tanto, se puede ver que el éter de glicerilo que tiene un tono excelente se puede obtener eficazmente mediante el tratamiento de filtración con una membrana de ósmosis inversa. Aquí, el rendimiento y la pureza de los éteres de glicerilo de los Ejemplos 3 y 4 y el Ejemplo Comparativo 2 fueron del mismo nivel, cada uno con un rendimiento del 99 % y una pureza del 97 %.

#### APLICABILIDAD INDUSTRIAL

10 De acuerdo con la presente invención se puede proporcionar un éter de glicerilo de alta calidad que se puede usar para un disolvente, un agente emulsionante, un dispersante, un detergente, un agente espumante o similares.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

15 [Figura 1] Una vista esquemática de un aparato que muestra un ejemplo del aparato usado preferentemente al llevar a cabo el procedimiento de producción de la presente invención.

[Figura 2] Una vista esquemática de un aparato que muestra un ejemplo del aparato usado preferentemente al llevar a cabo el procedimiento de producción de la presente invención.

20 [Figura 3] Una vista esquemática de un aparato usado en los ejemplos 3 y 4.

[Figura 4] Una vista esquemática de un aparato usado en el Ejemplo Comparativo 2.

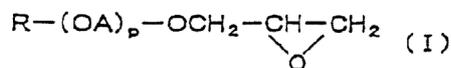
#### EXPLICACIÓN DE LA NUMERACIÓN

25 1 Reactor tubular  
2 Parte de separación y recogida  
3 Parte de introducción de agua  
4 Parte de introducción de materia prima  
30 5 Tubo de circulación de agua  
6 Parte de tratamiento de agua  
7 Bomba de circulación de agua  
8 Válvula de retropresión  
9 Reactor tubular  
35 10 Parte de separación y recogida  
11 Tanque de almacenamiento  
12 Filtro de ósmosis inversa  
13 Tanque de almacenamiento

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un éter de glicerilo que comprende introducir un compuesto representado por la fórmula general (I):

5



en la que R es un grupo de hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, todos o una parte de sus átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos por un átomo de flúor; OA, que puede ser idéntico o diferente, es un grupo oxialquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono; y p es el número de 0 a 20, y agua a un reactor; y someter el compuesto a una reacción hidrolítica en condiciones en las que el agua está en estado subcrítico o en estado supercrítico, y

10

en la que el procedimiento incluye la etapa de:

15

(1) recoger agua de una mezcla de reacción después de la reacción hidrolítica, ajustando un pH del agua a un pH que varía de 3,5 a 12 e introduciendo el agua recogida en el reactor; o

20

(2) someter el agua recogida de una mezcla de reacción tras la reacción hidrolítica a un tratamiento de filtración con una membrana de ósmosis inversa hidrofílicamente tratada, e introducir el agua tratada resultante como agua reciclada en el reactor.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el pH del agua se ajusta con un adsorbente de iones inorgánicos.

25

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que una concentración de iones ácidos en el agua reciclada se controla a  $\frac{1}{2}$  o menos de una concentración de iones ácidos del agua recogida de la mezcla de reacción tras la reacción hidrolítica.

30

4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el pH se ajusta antes o después del tratamiento de filtración en la etapa anterior (2).

5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que una cantidad de agua con respecto al compuesto representado por la fórmula general (I) en la reacción hidrolítica es de 10 a 1000 veces su cantidad estequiométrica cuando se calcula sobre una base molar.

35

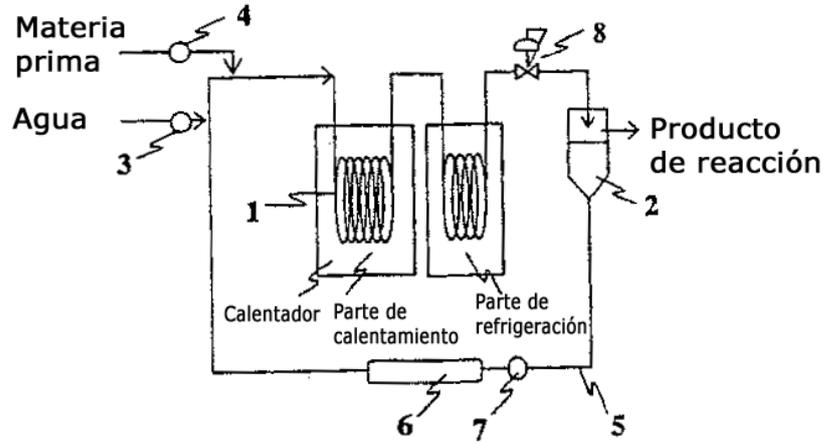
6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la reacción hidrolítica se lleva a cabo a un intervalo de temperatura de 200 a 350 °C.

40

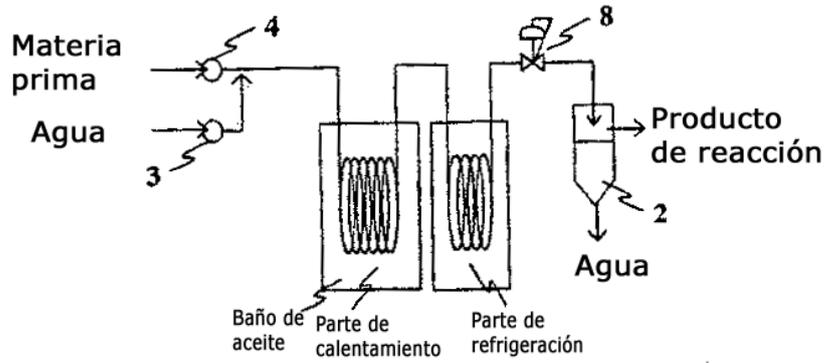
7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la reacción hidrolítica se lleva a cabo de forma continua.

8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la mezcla de reacción tras la reacción hidrolítica se somete a separación por precipitación, de modo que se recoge el agua de la misma.

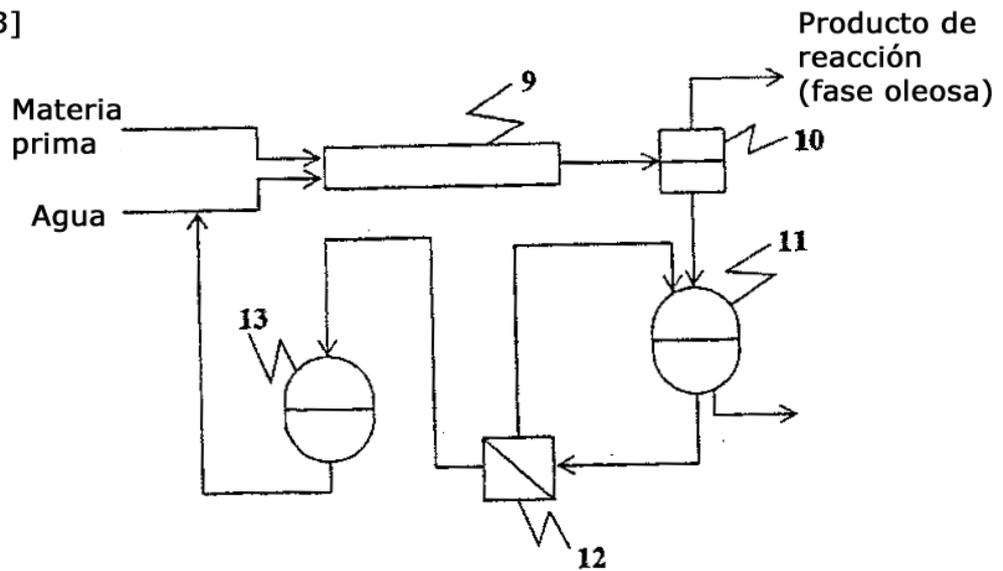
[FIGURA 1]



[FIGURA 2]



[FIGURA 3]



[FIGURA 4]

