

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 548**

51 Int. Cl.:
C07C 41/03 (2006.01)
C07C 43/11 (2006.01)
C07C 67/26 (2006.01)
C07C 213/04 (2006.01)
C07D 301/10 (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07801953 .6**
96 Fecha de presentación: **29.08.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2059495**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.05.2009**

54 Título: **Procedimiento para la producción de productos de adición de óxido de alquileo**

30 Prioridad:
07.09.2006 DE 102006041903

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.06.2012

73 Titular/es:
**COGNIS IP MANAGEMENT GMBH
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:
**FRANZEN, Stefan;
GUTSCHE, Bernhard;
FABRY, Bernd y
MAHNKE, Eike Ulf**

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 383 548 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 producción de productos de adición de óxido de alquileno.

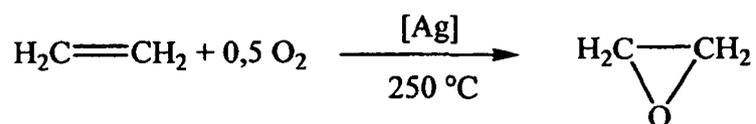
Campo de la invención

5 La invención se encuentra en el campo de la producción de tensioactivos no iónicos y se refiere a un nuevo procedimiento de dos etapas para la producción integrada de productos de adición de óxido de alquileno en reactores estructurados.

Estado de la técnica

10 Los óxidos de alquileno, tales como óxido de etileno y de propileno, pertenecen a los productos químicos industriales a base de petróleo más importantes. El óxido de etileno (OE) es en particular un producto de partida para la producción de etilenglicol, que se añade como agente anticongelante, por ejemplo, a la gasolina de aviación. Dado que el óxido de etileno y de propileno reacciona completamente además también con todos los tipos de sustancias, que disponen de átomos de hidrógeno de azida o que presentan centros nucleófilos de cualquier forma, es adecuado también en particular para la adición a alcoholes o aminas con la formación de cadenas de polialquilenglicol, que confieren a estas sustancias un carácter hidrófilo. La salida esencial para este tipo de
15 compuestos son tensioactivos no iónicos, que se aplican en particular en detergentes y productos cosméticos.

El óxido de etileno y (en menor grado) el de propileno se producen mediante la oxidación directa de los alquenos correspondientes con catalizadores de plata:



20 La reacción es, por ejemplo, para el óxido de etileno exotérmica con 120 kJ/mol y compite con la combustión completa del etileno para dar dióxido de carbono, que con más de 1300 kJ/mol transcurre de manera esencialmente más exotérmica. La producción industrial del óxido de etileno tiene lugar, por ejemplo, por regla general en reactores de haz de tubos, que pueden contener hasta 1000 tubos individuales y se enfrían desde fuera con un termóforo líquido, tal como por ejemplo Tetralin, para poder mantener también durante la oxidación completa autopotenciada la temperatura de oxidación de desde 230 hasta 270°C. El catalizador, por ejemplo, plata al 15% en peso sobre Al₂O₃,
25 se encuentra a granel en los tubos. Por regla general se prefiere la oxidación con oxígeno. Sin embargo, la conversión de etileno se limita a aproximadamente del 10 al 15%, dado que sólo así pueden alcanzarse selectividades de como máximo del 75 al 80%. Aproximadamente un cuarto del caro material de utilización se quema por tanto de esta manera para dar dióxido de carbono. A esto hay que añadir que en el producto final se encuentra normalmente hasta el 2,5% en volumen de agua y hasta el 10% en volumen de dióxido de carbono, que
30 deben separarse antes de su uso posterior con un elevado despliegue técnico.

Antes de la reacción de óxido de etileno o de propileno, por ejemplo, con alcoholes, que conduce a la formación de la clase de tensioactivos no iónicos importante industrialmente de los poliglicol éteres de alcohol, deben someterse los gases a una purificación que requiere un gran despliegue. Para esto se requiere en particular un secado eficaz,
35 dado que las trazas de agua conducen a la formación de polietilenglicoles, que son extremadamente indeseados como subproductos. A continuación el dióxido de carbono se fija como carbonato de potasio. El óxido de etileno bruto se somete habitualmente a una destilación de tres etapas, antes de que presente el grado de purificación necesario, tal como se requiere hasta la fecha para la reacción de alcoxilación posterior.

La alcoxilación se realiza habitualmente de manera discontinua, por ejemplo, en autoclaves con agitación o reactores con circulación en bucles a temperaturas entre 80 y 200°C; alternativamente puede tener lugar también una dispersión de la mezcla de reacción líquida en una fase gaseosa que contiene óxido de alquileno. A modo de ejemplo se remite a este respecto al artículo de revisión en Chem. Res. 25, 9482-9489 (2005). Normalmente el compuesto con el centro nucleófilo (por ejemplo, un alcohol, un ácido carboxílico, un éster o una amina) se dispone previamente junto con el catalizador y entonces se introduce a presión la cantidad deseada de óxido de alquileno, ajustándose por regla general en función de la temperatura una presión de hasta 12 bar. Como catalizadores son adecuados compuestos básicos, tales como, por ejemplo, alcoholatos alcalinos o ácidos de Lewis, presentando
45 estos últimos la desventaja de que tienden a la formación de cantidades considerables de poliglicol éteres no deseados.

Por el documento EP1586372A1 (Goldschmidt) se conoce un procedimiento para la producción de productos de adición de óxido de alquileno, en el que se añaden por dosificación el nucleófilo y el óxido de alquileno en fase gaseosa a un microrreactor. Sin embargo, el objetivo de este documento consiste en mejorar la velocidad de
50

reacción con respecto a procedimientos convencionales y reducir la cantidad de subproductos no deseados en los poliglicol éteres resultantes. Esto se consigue al presentar los canales en el microrreactor una trayectoria en forma de meandros, en la que la dirección de flujo se invierte constantemente.

5 Si se observa todo el procedimiento, entonces la producción de productos de adición de óxido de alquileo está asociada a toda una serie de desventajas técnicas y económicas:

○ en el marco de la producción de óxido de etileno se quema una gran parte de la valiosa sustancia de utilización para dar dióxido de carbono sin valor y agua;

10 ○ el procesamiento del óxido de etileno bruto requiere un gran despliegue desde el punto de vista técnico, aunque es necesario, dado que los reactores de alcoxilación convencionales no permiten una pureza menor y la presencia de impurezas;

○ el almacenamiento y en particular el transporte desde la producción del óxido de alquileo hasta el lugar donde tiene lugar la alcoxilación, son problemáticos por el peligro de explosión y están asociados igualmente con un elevado despliegue de protección técnico;

15 ○ los procedimientos de alcoxilación hasta la fecha permiten sólo una producción discontinua de los productos de adición de óxido de alquileo.

El objetivo de la presente invención ha consistido por consiguiente en solucionar simultáneamente los problemas mencionados del estado de la técnica mediante un procedimiento de producción continuo.

Descripción de la invención

20 El objeto de la invención es un procedimiento para la producción de productos de adición de óxido de alquileo, que está caracterizado porque

(a) en un primer reactor estructurado (también denominado "reactor- μ ") se pone en contacto etileno y/o propileno con un agente oxidante y

25 (b) el óxido de etileno y/u óxido de propileno obtenido(s) a este respecto se alimenta dado el caso tras su purificación a un segundo reactor estructurado, en el que se hace reaccionar con un compuesto con grupo molecular nucleófilo.

30 El nuevo procedimiento propuesto ofrece la gran ventaja económica de generar el óxido de alquileo en el mismo lugar en el que tiene lugar también la alcoxilación, de modo que ya no es necesario un transporte o almacenamiento que requiere un gran despliegue y peligroso. La conversión de los óxidos de alquileo en el reactor estructurado hace que la purificación destilativa inevitable hasta la fecha de los óxidos de alquileo sea innecesaria. Por lo demás en la separación de los óxidos de alquileo a partir del flujo de gas rico en alqueno y dióxido de carbono tampoco es necesario alcanzar una pureza completa del óxido de etileno o de propileno, dado que las impurezas que quedan en concentraciones reducidas no alteran el proceso de alcoxilación y tampoco incluyen negativamente en la calidad del producto. La eliminación de las impurezas de bajo punto de ebullición de la generación de OE/OP tiene lugar más bien a continuación del proceso de alcoxilación en el transcurso de la desodorización de todos modos habitual. Esto tiene la ventaja adicional de que las diferencias de punto de ebullición entre el producto de valor y las impurezas (dióxido de carbono, etileno, formaldehído, acetaldehído) son considerablemente mayores y por tanto la separación resulta más fácil.

Reactores estructurados y microsistemas de reacción

40 Un elemento central de la presente invención consiste en el conocimiento de que los reactores estructurados permiten realizar tanto la oxidación de etileno y de propileno como la alcoxilación posterior independientemente de los límites de explosión, dado que la reacción puede guiarse de manera isotérmica, los componentes de reacción sólo tienen un tiempo de residencia mínimo en el reactor y los canales de reacción presentan diámetros que no superan el intersticio límite. Por el término intersticio límite debe entenderse a este respecto el diámetro máximo de un reactor, en el que una llama producida por explosión aún se extingue automáticamente. Estas condiciones hacen posible usar cualquier mezcla de etileno o de propileno y agente oxidante o componente nucleófilo y óxido de alquileo y a pesar de ello hacer funcionar el reactor también de manera segura en el intervalo de explosión.

50 Por el término "reactor estructurado" debe entenderse una disposición de canales de reacción, que pueden hacerse funcionar individualmente, en módulos o también todos conjuntamente y que se encuentran en una matriz, que sirve para la estabilización, la protección, el calentamiento o el enfriamiento. Una forma de realización preferida de un reactor estructurado la representan microsistemas de reacción, que también se denominan en general micro- o μ -reactores. Su característica es que al menos una de las tres dimensiones espaciales del espacio de reacción presenta una dimensión en el intervalo de desde 1 hasta 2000 μm y que por tanto se caracterizan por una elevada superficie interna de transmisión específica, tiempos de residencia cortos de los componentes de reacción y rendimientos de transporte de calor y de sustancias específicos elevados. Una exposición detallada con respecto a

este tema se encuentra, por ejemplo, de Jähnisch *et al.* en *Angewandte Chemie* Vol. 116, 410-451 (2004). A modo de ejemplo se remite a la solicitud de patente europea EP 0903174A1 (Bayer), en la que se describe la oxidación en fase líquida de compuestos orgánicos en un microrreactor, compuesto por una multitud de canales de reacción paralelos. Los microrreactores pueden contener a este respecto adicionalmente componentes microelectrónicos como partes integrales. A diferencia de los sistemas microanalíticos conocidos, en los microrreactores no existe en absoluto la necesidad de que todas las dimensiones laterales del espacio de reacción se encuentren en el intervalo de los μm . Más bien estas dimensiones están determinadas exclusivamente por el tipo de reacción. De manera correspondiente, para determinadas reacciones se tienen en cuenta también aquellos microrreactores en los que un cierto número de microcanales están agrupados, de modo que pueden existir de manera simultánea micro y macrocanales o un funcionamiento paralelo de una pluralidad de microcanales. Preferiblemente los canales están dispuestos en paralelo entre sí, para permitir un caudal elevado y mantener la pérdida de presión lo más reducida posible.

Portadores

Los portadores (también denominados "obleas"), en los que están predeterminadas la estructura y las dimensiones de los microsistemas de reacción, pueden representar combinaciones de materiales tales como, por ejemplo, silicio-silicio, vidrio-vidrio, metal-metal, metal-plástico, plástico-plástico o cerámica-cerámica o combinaciones de estos materiales, aunque la forma de realización preferida es una combinación de silicio-vidrio, un óxido de aluminio o una zeolita. Como portadores se tienen en cuenta también poliacrilatos, que se producen mediante un endurecimiento por capas y tienen una producción especialmente económica. Una alternativa adicional la representan las cerámicas HAT, especialmente aquéllas que están rodeadas por una cubierta resistente a la presión así como reactores de metal completos, en los que los canales de reacción están recubiertos de manera correspondiente para evitar una descomposición del agente oxidante. La estructuración de un portador con un grosor, por ejemplo, de 100 a 2000, preferiblemente de aproximadamente 400 μm tiene lugar preferiblemente por medio de técnicas de microestructuración o ataque con ácido adecuadas, por ejemplo el ataque con iones reactivos ("*Reactive Ion Etching*"), mediante lo cual pueden fabricarse, por ejemplo, estructuras tridimensionales en silicio independientemente de la orientación de los cristales [véase James *et al.* en *Sci. Am.* 4, 248 (1993)]. De la misma manera pueden tratarse, por ejemplo, también microrreactores de vidrio. A continuación pueden aplicarse entonces catalizadores habituales para la oxidación o alcoxilación mediante técnicas de microestructuración adecuadas, por ejemplo, mediante remojo, impregnación, precipitación a partir de la fase gaseosa, etc. sobre los portadores.

Los portadores tratados de esta manera pueden presentar de 10 a 1000, preferiblemente de 100 a 500 y en particular de 200 a 300 microsistemas de reacción que discurren en paralelo entre sí, que pueden activarse y hacerse funcionar o bien en paralelo o bien secuencialmente. La geometría, es decir el desarrollo bidimensional de los canales, puede ser muy diferente a este respecto: se tienen en cuenta rectas, curvas, ángulos y similares así como combinaciones de estos elementos de forma. Tampoco es necesario que todos los microsistemas de reacción presenten la misma geometría. Las estructuras se caracterizan a este respecto por dimensiones de desde 50 hasta 1500, preferiblemente de 10 a 1000 μm y paredes verticales, ascendiendo la profundidad de los canales a de 20 a 1800 y preferiblemente a aproximadamente de 200 a 500 μm . Las secciones transversales de cada microespacio de reacción, que pueden ser, pero no es necesario que sean, cuadrados, se encuentran por regla general en el orden de magnitud de desde 20x20 hasta 1500x1500 y en particular de 100x100 a 300x300 μm^2 , tal como se indica, por ejemplo, también por Burns *et al.* en *Trans IChemE* 77(5), 206 (1999) como típico. Para suministrar a los microespacios de reacción los eductos se ataca con ácido el portador en los puntos previstos para ello.

Para finalizar se une el portador estructurado mediante un procedimiento adecuado, por ejemplo unión anódica, con un portador adicional, por ejemplo de vidrio, preferiblemente vidrio Pyrex, y los canales de flujo individuales se cierran unos con respecto a otros de manera hermética. Naturalmente en función del material de sustrato también son posibles otras técnicas de construcción y de unión para realizar sistemas de flujo herméticos, que naturalmente puede deducir el experto sin que para ello se requiera actividad inventiva.

Estructuración de los microrreactores

Los microsistemas de reacción pueden subdividirse en una o varias zonas de mezclado, una o varias zonas de reacción, una o varias zonas de mezclado y de reacción, una o varias zonas de calentamiento y de enfriamiento o cualquier combinación de las mismas. Preferiblemente presentan tres zonas, concretamente dos zonas de reacción y una zona de enfriamiento, mediante lo cual pueden realizarse de manera eficaz en particular reacciones de dos o más etapas en fase líquida o también en fase gaseosa. En la primera zona tiene lugar a este respecto el mezclado de dos componentes de reacción así como su reacción, en la segunda tiene lugar la reacción entre el producto de la primera zona y un educto adicional, mientras que en la tercera se provoca la interrupción de la reacción mediante la reducción de la temperatura. A este respecto no es necesario obligatoriamente separar estrictamente entre sí la primera y la segunda zona de reacción de manera térmica. Cuando se requiere concretamente la adición de un componente de reacción adicional o en lugar de un punto de mezclado se desean varios, esto puede tener lugar además de en la zona 1 también en la zona de reacción 2. Los microsistemas de reacción pueden hacerse funcionar a este respecto de manera secuencia o si no al mismo tiempo, es decir en paralelo con las cantidades de educto definidas en cada caso, y a este respecto presentar geometrías iguales o diferentes. Una posibilidad adicional de cómo pueden diferenciarse los microsistemas de reacción en su geometría consiste en el ángulo de mezclado con el

que se encuentran los eductos y que pueden encontrarse entre 15 y 270° y preferiblemente entre 45 y 180°. Por lo demás es posible enfriar o calentar cada una de las tres zonas independientemente entre sí o variar la temperatura dentro de una zona a voluntad, representando los espacios de reacción en este ejemplo canales cuya longitud por zona puede ascender a de 10 a 500 mm.

5 Oxidación

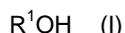
La producción de los óxidos de alqueno, especialmente del óxido de etileno u óxido de propileno, puede tener lugar mediante la oxidación directa de los alquenos correspondientes. Como agente oxidante se tienen en cuenta para este propósito oxígeno o aire, pero también peroxocompuestos, tal como por ejemplo peróxido de hidrógeno así como ozono. En este contexto se remite en particular a un artículo de Schüth *et al.* en *Ind. Eng. Chem. Res* 41, 701-719 (2002), a partir del cual se conoce la utilización de microrreactores para la oxidación catalizada con plata de etileno para dar óxido de etileno y cuyo contenido se incorpora a la presente solicitud de patente mediante referencia. Ha demostrado ser especialmente eficaz para la oxidación de los alquenos o bien recubrir los microcanales de reacción con plata (que puede hacerse precipitar, por ejemplo, a partir de la fase de vapor) o bien producir el reactor estructurado directamente a partir de este metal. Como cocatalizadores o denominados promotores son adecuados los hidrocarburos halogenados, tal como por ejemplo 1,2-dicloroetano; sin embargo, también es posible someter parcialmente la plata a halogenación. Preferiblemente el grosor de la capa de catalizador asciende de media a de 50 a 2.000 y en particular de 100 a 1.000 nm.

La reacción de oxidación puede realizarse a temperaturas en el intervalo de desde 90 hasta 300, preferiblemente de 120 a 280 y en particular de 180 a 260°C, pudiendo trabajarse en función del agente oxidante tanto a presión reducida (por ejemplo ozono) de 0,1 bar como a presiones de hasta 30 bar (oxígeno). Una ventaja esencial consiste, tal como ya se mencionó al principio, en que también puede realizarse la reacción dentro de los límites de explosión de las mezclas de etileno y/o de propileno por un lado y agente oxidante por otro lado, de modo que la razón de mezclado de las sustancias de utilización puede seleccionarse exclusivamente desde el punto de vista termodinámico y no teniendo en cuenta las directrices de seguridad. Igualmente ha dado buen resultado añadir a las mezclas de etileno y/o de propileno y agente oxidante gas inerte adicional, por ejemplo, metano en un porcentaje de hasta el 70, preferiblemente hasta el 60 y en particular hasta el 50% en volumen.

Tal como ya se mencionó al principio, el procedimiento según la invención permite la utilización de óxido de etileno o de propileno con una pureza claramente menor, que la necesaria hasta la fecha en los procedimientos del estado de la técnica. En particular puede suprimirse la costosa destilación del óxido de etileno. El procesamiento tiene lugar en el sentido de la presente invención secando el flujo de gas tras abandonar el primer microsistema de reacción y antes de su alimentación al segundo, para evitar la formación del glicol no deseado en la alcoxilación posterior. A continuación se eliminan mediante condensación el óxido de etileno y/o de propileno tras abandonar el primer microsistema de reacción del flujo de gas y entonces se alimentan en forma líquida al segundo microsistema de reacción.

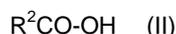
35 Alcoxilación

La elección del componente de reacción para la alcoxilación posterior no es en sí crítica. La única condición es que se trate de un compuesto con un centro nucleófilo, preferiblemente con un átomo de hidrógeno de azida. Para este propósito se tienen en cuenta en particular alcoholes de fórmula (I),



en la que R^1 representa un resto hidrocarburo lineal o ramificado con de 1 a 22, preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono y 0 o de 1 a 3 dobles enlaces. Ejemplos típicos, además de los alcoholes alifáticos inferiores metanol, etanol así como los butanoles y pentanoles isoméricos, son los alcoholes grasos, concretamente alcohol caproico, alcohol caprílico, alcohol 2-etilhexílico, alcohol cáprico, alcohol laurílico, alcohol isotridecílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol palmoleílico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol oleílico, alcohol elaidílico, alcohol petroselinílico, alcohol linoleico, alcohol linolénico, alcohol eleostearílico, alcohol araquílico, alcohol gadoleico, alcohol behenílico, alcohol erucílico y alcohol brasidílico así como sus mezclas industriales, que se producen, por ejemplo, durante la hidrogenación a alta presión de ésteres metílicos industriales a base de aceites y grasas o aldehídos a partir de la oxosíntesis de Roelen así como, como fracción monomérica durante la dimerización de alcoholes grasos insaturados. Se prefieren los alcoholes grasos industriales con de 12 a 18 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, alcohol graso de coco, de palma, de pepita de palma o de sebo.

Un grupo adicional de compuestos, que son adecuados como sustancias de partida para la alcoxilación, lo forman los ácidos carboxílicos de fórmula (II),



en la que R^2CO representa un resto acilo lineal o ramificado con de 1 a 22 átomos de carbono y 0 o de 1 a 3 dobles enlaces. Ejemplos típicos son sobre todo los ácidos grasos, concretamente el ácido caproico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido isotridecílico, ácido miristílico, ácido palmítico, ácido palmoleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido elaidico, ácido petroselinico, ácido linoleico, ácido linolénico,

- ácido eleosteárico, ácido araquídico, ácido gadoleico, ácido behénico y ácido erúxico así como sus mezclas industriales, que se producen, por ejemplo, durante el fraccionamiento por presión de aceites y grasas naturales, durante la oxidación de aldehídos a partir de la oxosíntesis de Roelen o de la dimerización de ácidos grasos insaturados. Se prefieren los ácidos grasos industriales con de 12 a 18 átomos de carbono tales como, por ejemplo,
- 5 ácido graso de coco, de palma, de pepita de palma o de sebo. Naturalmente también pueden alcoxilarse ácidos carboxílicos funcionalizados, por ejemplo ácidos hidroxicarboxílicos tales como el ácido ricinoleico o el ácido cítrico o ácidos dicarboxílicos tales como el ácido adípico y azelaico. En lugar de los ácidos también pueden utilizarse los ésteres correspondientes con alcoholes C₁-C₂₂ o glicerina; en este caso tiene lugar entonces una inserción en el grupo éster.
- 10 Finalmente como grupo adicional de compuestos también son adecuadas como sustancias de partida las aminas de fórmula (III),



- en la que R³ y R⁴ representan independientemente entre sí hidrógeno, grupos alquilo con de 1 a 18 átomos de carbono o grupos hidroxialquilo con de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos típicos son metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, metiletilamina así como las diferentes propil-, butil-, pentilaminas y aminas grasas de estructura análoga.
- 15

- La alcoxilación preferiblemente tiene lugar en presencia de catalizadores, que pueden ser de naturaleza homogénea o heterogénea. En el caso de utilizar catalizadores homogéneos es recomendable disolverlos o dispersarlos en los compuestos con centro nucleófilo, es decir, por ejemplo, en un alcohol, y añadirlos así al microsistema de reacción.
- 20 Como catalizadores homogéneos adecuados se mencionan a modo de ejemplo los hidróxidos alcalinos o los alcoholatos alcalinos, especialmente hidróxido de potasio, terc-butolato de potasio y en particular metilato de sodio. Si se utilizan catalizadores heterogéneos, entonces éstos se utilizan preferiblemente mediante el recubrimiento de los canales del segundo microsistema de reacción. Preferiblemente estas capas presentan entonces de media un grosor de desde 50 hasta 2.000 y en particular de 100 a 1.000 nm. Un ejemplo preferido de un catalizador adecuado, que se aplica, por ejemplo, mediante impregnación y posterior calcinación, es la hidrotalcita. En el caso del microrreactor para la alcoxilación se trata preferiblemente de un microrreactor de película descendente, tal como se describe, por ejemplo, en el documento DE 10036602 A1 (CPC); sin embargo, también es adecuado cualquier otro tipo de reactor que permita el contacto entre las fases en la capa delgada. Por regla general se utilizan el óxido de etileno y/o de propileno y los compuestos con centro nucleófilo en una razón molar de desde 1:1 hasta 200:1,
- 25 preferiblemente de 5:1 a 50:1 y en particular de 8:1 a 20:1. La temperatura de reacción puede variar a este respecto en función del material de utilización entre 50 y 200°C y se encuentra preferiblemente a de 100 a 120°C, mientras que la reacción puede realizarse tanto a presión inferior a la atmosférica, por ejemplo 0,1 bar como a presiones de hasta aproximadamente 12 bar.
- 30

- A continuación de la alcoxilación tiene lugar por regla general una desodorización. Esta etapa de reacción puede aprovecharse para separar las impurezas contenidas en el óxido de etileno o de propileno, para poner a disposición un producto que en todos los sentidos cumple con las especificaciones y correspondiente a los procedimientos hasta la fecha del estado de la técnica.
- 35

Ejemplos

Ejemplo 1

- 40 Se calentaron etileno y aire en un microintercambiador de calor hasta una temperatura de 220°C. A este respecto se aprovechó el calor de la mezcla de gases que sale del reactor. En una unidad de mezclado se pusieron en contacto los dos flujos de gas y se suministraron al verdadero reactor. Esta parte consistía en varias láminas de plata apiladas unas sobre otras, sobre las que se había aplicado el verdadero catalizador. Se hizo funcionar el reactor a una presión de 2 MPa. El tiempo de residencia en el reactor ascendió a 0,5 segundos, en los que pudo conseguirse una
- 45 conversión completa del oxígeno contenido en el flujo de alimentación. Se evacuó el calor de reacción a través de una circulación de agua a presión. La mezcla de reacción abandonó el reactor con una temperatura de 250°C y consistía en un 73% en moles del gas inerte nitrógeno, un 3,7% en moles de etileno sin reaccionar así como un 4,8% en moles del producto de valor óxido de etileno. Por las reacciones paralelas estaban contenidos adicionalmente un 16% en moles de dióxido de carbono, un 2% en moles de agua así como trazas de formaldehído y acetaldehído en el flujo de gas. La conversión ascendió al 61,7% con una selectividad del 79%.
- 50

- Se enfrió el flujo de gas en dos etapas hasta una temperatura de 90°C y se hizo pasar a través de un lecho fijo, en el que se fijaron por adsorción tanto el agua como los aldehídos. La presión del flujo de gas así secado se redujo en varias etapas hasta 1 MPa. A este respecto se aprovechó el efecto de Joule-Thomson para eliminar mediante condensación el óxido de etileno. A continuación se acumuló el flujo de condensado en un recipiente de
- 55 almacenamiento y contenía un 92,5% en moles de óxido de etileno, un 7,2% en moles de dióxido de carbono y pequeñas cantidades de etileno. Se suministró el flujo de gas a un procesamiento, en el que se eliminó el CO₂ mediante lavado ácido, y a continuación se recirculó al reactor.

Para establecer la capacidad de aplicación del óxido de etileno así obtenido en la alcoxilación posterior se calentó

previamente una mezcla de alcohol graso de coco C_{12/14} industrial (Lorol^o Spezial, Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) en un calentador de paso hasta 130°C. Al flujo de sustancia de partida se añadió por dosificación entonces una disolución acuosa de hidróxido de potasio al 45% en peso, de modo que se ajustó una concentración de KOH de aproximadamente el 0,1% en peso. La mezcla así obtenida se liberó del agua en un microrreactor de película descendente que funcionaba de manera continua a una temperatura de aproximadamente 130°C y una presión reducida de aproximadamente 200 mbar.

Tanto el flujo de alimentación secado como el óxido de etileno del recipiente de acumulación del proceso de oxidación dispuesto aguas arriba se comprimieron con ayuda de dos bombas hasta una presión de 30 bar y se añadieron por dosificación conjuntamente a través de un distribuidor de líquidos a un microrreactor de haz de tubos compuesto por 50 capilares de acero fino con una longitud de 25 cm y un diámetro de 1 mm. El calor liberado durante la adición del óxido de etileno al alcohol condujo a un aumento de la temperatura en el reactor hasta de 165 a 180°C. Por este motivo se enfrió el reactor de haz de tubos con una circulación de agua a presión, con cuya ayuda se garantizó que el producto de alcoxilación que abandonaba los haces de tubos presentara tan sólo una temperatura de 80°C. El calor evacuado a través de la circulación de agua de enfriamiento se aprovechó para calentar previamente el alcohol graso adicional hasta la temperatura de 130°C. A continuación de la alcoxilación se redujo la presión de la mezcla de producto hasta 0,15 MPa y de este modo se eliminaron los restos de dióxido de carbono existentes. El análisis posterior del producto mostró que la presencia del dióxido de carbono no había tenido un efecto negativo sobre la calidad del producto. Más bien la presencia del dióxido de carbono condujo a una inertización y con ello al aumento de la seguridad del proceso de alcoxilación estudiado.

Ejemplo 2

Se calentaron etileno y oxígeno mezclado con metano y argón en un microintercambiador de calor hasta una temperatura de 220°C. A este respecto se aprovechó el calor de la mezcla de gases que sale del reactor. En una unidad de mezclado se pusieron en contacto los dos flujos de gas y se suministraron al verdadero reactor. Esta parte consistía en varias láminas de plata apiladas unas sobre otras, sobre las que se había aplicado el verdadero catalizador. Se hizo funcionar el reactor a una presión de 2 MPa. El tiempo de residencia en el reactor ascendió a 0,5 segundos, en los que pudo conseguirse una conversión completa del oxígeno contenido en el flujo de alimentación. Se evacuó el calor de reacción a través de una circulación de agua a presión. La mezcla de reacción abandonó el reactor con una temperatura de 250°C y consistía en un 40,2% en moles de los gases inertes argón y metano, un 35,3% en moles de etileno sin reaccionar así como un 5,0% en moles del producto de valor óxido de etileno. Por las reacciones paralelas estaban contenidos adicionalmente un 18,1% en moles de dióxido de carbono, un 1,5% en moles de agua así como trazas de formaldehído y acetaldehído en el flujo de gas. La conversión ascendió al 14,2% con una selectividad del 86,8%.

Se enfrió el flujo de gas en dos etapas hasta una temperatura de 90°C y se hizo pasar a través de un lecho fijo, en el que se fijaron por adsorción tanto el agua como los aldehídos. La presión del flujo de gas así secado se redujo en varias etapas hasta 1 MPa. A este respecto se aprovechó el efecto de Joule-Thomson para eliminar mediante condensación el óxido de etileno. A continuación se acumuló el flujo de condensado en un recipiente de almacenamiento y contenía un 92,5% en moles de óxido de etileno, un 7,2% en moles de dióxido de carbono y pequeñas cantidades de etileno. Se suministró el flujo de gas a un procesamiento, en la que se eliminó el CO₂ mediante lavado ácido, y a continuación se recirculó al reactor.

Para establecer la capacidad de aplicación del óxido de etileno así obtenido en la alcoxilación posterior se calentó previamente una mezcla de alcohol graso de coco C_{12/14} industrial (Lorol^o Spezial, Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) en un calentador de paso hasta 130°C. Al flujo de sustancia de partida se añadió por dosificación entonces una disolución acuosa de hidróxido de potasio al 45% en peso, de modo que se ajustó una concentración de KOH de aproximadamente el 0,1% en peso. La mezcla así obtenida se liberó del agua en un microrreactor de película descendente que funcionaba de manera continua a una temperatura de aproximadamente 130°C y una presión reducida de aproximadamente 200 mbar. Tanto el flujo de alimentación secado como el óxido de etileno del recipiente de acumulación del proceso de oxidación dispuesto aguas arriba se comprimieron con ayuda de dos bombas hasta una presión de 30 bar y se añadieron por dosificación conjuntamente a través de un distribuidor de líquidos a un microrreactor de haz de tubos compuesto por 50 capilares de acero fino con una longitud de 25 cm y un diámetro de 1 mm. El calor liberado durante la adición del óxido de etileno al alcohol condujo a un aumento de la temperatura en el reactor hasta de 165 a 180°C. Por este motivo se enfrió el reactor de haz de tubos con una circulación de agua a presión, con cuya ayuda se garantizó que el producto de alcoxilación que abandonaba los haces de tubos presentara tan sólo una temperatura de 80°C. El calor evacuado a través de la circulación de agua de enfriamiento se aprovechó para calentar previamente el alcohol graso adicional hasta la temperatura de 130°C. A continuación de la alcoxilación se redujo la presión de la mezcla de producto hasta 0,15 MPa y de este modo se eliminaron los restos de dióxido de carbono existentes. El análisis posterior del producto mostró que la presencia del dióxido de carbono no había tenido un efecto negativo sobre la calidad del producto. Más bien la presencia del dióxido de carbono condujo a una inertización y con ello al aumento de la seguridad del proceso de alcoxilación estudiado.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de productos de adición de óxido de alquileo, caracterizado porque
- (a) en un primer reactor estructurado se pone en contacto etileno y/o propileno con un agente oxidante y
- (b) el óxido de etileno y/u óxido de propileno obtenido a este respecto se alimenta dado el caso tras su purificación a un segundo reactor estructurado, en el que se hace reaccionar con un compuesto con grupo molecular nucleófilo.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los reactores estructurados representan microsistemas de reacción, en los que al menos una de las tres dimensiones espaciales del espacio de reacción presenta una dimensión en el intervalo de desde 1 hasta 2000 μm .
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y/o 2, caracterizado porque los canales en el primer microsistema de reacción están recubiertos con plata así como dado el caso cocatalizadores adicionales.
4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como agente oxidante se utiliza oxígeno y/o peroxocompuestos.
5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la oxidación se realiza a temperaturas en el intervalo de desde 90 hasta 300°C.
6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la reacción se realiza en el intervalo de desde 0,1 hasta 30 bar.
7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la reacción se realiza dentro de los límites de explosión de las mezclas de etileno y/o de propileno por un lado y agente oxidante por otro lado.
8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque a las mezclas de etileno y/o de propileno y agente oxidante se les añade un gas inerte adicional.
9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el óxido de etileno y/o de propileno tras abandonar el primer microsistema de reacción se elimina del flujo de gas mediante condensación y entonces se alimenta en forma líquida al segundo microsistema de reacción.
10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque como compuesto con centro nucleófilo se utilizan alcoholes de fórmula (I),
- $$\text{R}^1\text{OH} \quad (\text{I})$$
- en la que R^1 representa un resto hidrocarburo lineal o ramificado con de 1 a 22 átomos de carbono y 0 o de 1 a 3 dobles enlaces.
11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque como compuesto con centro nucleófilo se utilizan ácidos carboxílicos de fórmula (II),
- $$\text{R}^2\text{CO-OH} \quad (\text{II})$$
- en la que R^2CO representa un resto acilo lineal o ramificado con de 1 a 22 átomos de carbono y 0 o de 1 a 3 dobles enlaces.
12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque como compuesto con centro nucleófilo se utilizan aminas de fórmula (III),
- $$\text{R}^3\text{-NH-R}^4 \quad (\text{III})$$
- en la que R^3 y R^4 representan independientemente entre sí hidrógeno, grupos alquilo con de 1 a 18 átomos de carbono o grupos hidroxialquilo con de 1 a 4 átomos de carbono.
13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la alcoxilación se realiza en presencia de catalizadores homogéneos o heterogéneos.
14. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la alcoxilación se realiza a temperaturas en el intervalo de desde 50 hasta 200°C.
15. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la alcoxilación se realiza a presiones en el intervalo de desde 0,1 hasta 12 bar.