

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 254**

51 Int. Cl.:

C07C 51/23 (2006.01)

C07C 59/125 (2006.01)

C08G 65/324 (2006.01)

C11D 1/06 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.11.2012 PCT/JP2012/007599**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.07.2013 WO2013099109**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2012 E 12861493 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2799423**

54 Título: **Método para producir ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o una sal del mismo campo técnico**

30 Prioridad:
28.12.2011 JP 2011289567

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.07.2017

73 Titular/es:
**KAO CORPORATION (100.0%)
14-10, Nihonbashi-Kayabacho, 1-chome Chuo-Ku
Tokyo 103-8210, JP**

72 Inventor/es:
**NAKAI, TAKESHI;
FUJIOKA, TOKU y
AMISHIGE, YASUO**

74 Agente/Representante:
FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 621 254 T3

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

DESCRIPCIÓN

MÉTODO PARA PRODUCIR ÁCIDO POLIOXIALQUILEN ALQUIL ÉTER CARBOXÍLICO O UNA SAL DEL MISMO

CAMPO TÉCNICO

5 [0001] La presente invención se refiere a un método para producir ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o una sal del mismo.

ESTADO DE LA TÉCNICA

10 [0002] Ácidos polioxialquilen alquil éter carboxílicos y sales del mismo son compuestos producidos sustituyendo polioxialquilen alquil éter con un grupo carboxilo en el extremo terminal del éter, que exhiben altos grados de espumación y emulsificación, y se conocen como tensioactivos utilizados en cosméticos, emulsionantes, solubilizantes, dispersantes, agentes gelificantes, y bases de detergentes, por ejemplo. Propiedades del ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico y sales del mismo se pueden modificar cambiando el pH. Ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico y sales del mismo tienen una excelente estabilidad frente a agua dura, y soluciones acuosas de los mismos son estables frente a diversos iones metálicos polivalentes tales como iones de aluminio, son suaves para la piel, y tienen pequeños efectos inhibidores sobre enzimas. Ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico y sales del mismo por lo tanto se espera que
15 tenga diversas aplicaciones.

[0003] Ha habido diversos métodos conocidos para producir ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o una sal del mismo. Uno de tales métodos es un método en el cual se oxida polioxialquilen alquil éter con oxígeno en presencia de un catalizador en el que se soporta un metal noble (véase, por ejemplo, el Documento de Patente 1).

20 [0004] Los Documentos de Patente 2 y 3 describen métodos para producir sales de ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico suministrando oxígeno a una suspensión que contiene polioxialquilen alquil éter. En estos métodos, se inicia un suministro de oxígeno después de que la cantidad de oxígeno disuelto en la suspensión se haya fijado en 0-1 ppm, y después la cantidad de oxígeno disuelto en la suspensión se mantiene en el intervalo de más de 0 ppm y menor que o igual a 1 ppm.

25 [0005] El documento de Patente 4 muestra un método para producir una sal de ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico utilizando un reactor continuo de tanque agitado. El Documento de Patente 5 divulga un método para producir ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico y una sal del mismo, que comprende suministrar polioxialquilen alquil éter, oxígeno, y agua a un reactor de reactor continuo de tanque agitado que contiene un catalizador de metal noble para oxidar el polioxialquilen alquil éter con oxígeno, donde la relación molar de la sal de ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico con respecto al polioxialquilen alquil éter en el reactor continuo de tanque agitado se controla entre 0,33 y
30 49.

LISTADO DE REFERENCIAS

DOCUMENTOS DE PATENTE

35 [0006] [Documento de Patente 1] Publicación de Patente Japonesa No Examinada No. S62-198641
[Documento de Patente 2] Publicación de Patente Japonesa No Examinada No. 2011-184379
[Documento de Patente 3] Publicación de Patente Japonesa No Examinada No. 2011-184380
[Documento de Patente 4] Publicación de Patente Japonesa No Examinada No. 2011-136933
[Documento de Patente 5] Publicación Internacional No. WO 2011/081063 A1; Publicación Europea No. EP2
40 520 563 A1

RESUMEN DE LA INVENCION

45 [0007] La presente invención se refiere a un método para producir ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o una sal del mismo, y el método incluye un proceso de reacción de oxidación de oxidar polioxialquilen alquil éter con oxígeno suministrando un gas que contiene oxígeno a una suspensión o una solución que tiene una profundidad de 200 mm o más e incluye polioxialquilen alquil éter, donde en el proceso de reacción de oxidación, en un periodo en el cual una conversión expresada mediante la Ecuación (A) es mayor que o igual a 50% y menor que 70%, una velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno se reduce de tal manera que una velocidad de suministro de oxígeno con

respecto a un número molar total de polioxialquilen alquil éter, ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico, y la sal del mismo se reduzca desde un intervalo mayor que 10 mol%/h y menor que o igual a 15 mol%/h hasta a un intervalo mayor que o igual a 1 mol%/h y menor que o igual a 10 mol%/h,

$$[0008] \text{ conversión (\%)} = c2 \times 100 / (c1+c2) \quad (A)$$

5 [donde c1 es una molaridad (mol/l) de polioxialquilen alquil éter, y

c2 es una molaridad total (mol/l) de ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico y la sal del mismo].

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

[0009] [FIG. 1] FIG. 1 es un gráfico que muestra una relación entre el tiempo de reacción y una concentración de oxígeno disuelto.

10 DESCRIPCIÓN DE REALIZACIONES

[0010] A continuación se describirá en detalle una realización. Esta realización pretende incluir tanto el caso de producir ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico en condiciones ácidas como el caso de producir una sal de ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico en condiciones alcalinas.

15 [0011] Un método para producir ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o una sal del mismo de acuerdo con esta realización incluye un proceso de reacción de oxidación de oxidar polioxialquilen alquil éter con oxígeno suministrando un gas que contiene oxígeno (referido en lo sucesivo como un "gas que contiene oxígeno") a una suspensión o una solución que tiene una profundidad de 200 mm o más e incluye polioxialquilen alquil éter y un catalizador. En el proceso de reacción de oxidación, en un periodo en el que la conversión expresada mediante la Ecuación (A) (en lo sucesivo simplemente referido como una "conversión") es mayor que o igual al 50% y menor que 70%, se reduce la velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno.

$$[0012] \text{ conversión (\%)} = c2 \times 100 / (c1+c2) \quad (A)$$

[donde c1 es una molaridad (mol/l) de polioxialquilen alquil éter, y

c2 es una molaridad total (mol/l) de ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico y la sal del mismo].

25 [0013] En general, para llevar a cabo la oxidación catalítica de polioxialquilen alquil éter en presencia de un catalizador de metal noble, se suministra un gas que contiene oxígeno como un oxidante a una suspensión o una solución que incluye polioxialquilen alquil éter. El oxígeno suministrado a la suspensión o la solución se consume en la suspensión o la solución durante la reacción de oxidación.

30 [0014] Sin embargo, cuando la velocidad de reacción disminuye con el progreso de la reacción de oxidación, la cantidad de suministro de oxígeno excede la cantidad de oxígeno consumido en la suspensión o la solución, y el oxígeno no consumido causa considerable burbujeo de la suspensión o la solución. Además, ya que el producto generado por la reacción es un tensioactivo, el burbujeo se hace más considerable en una etapa tardía de la reacción en la que la cantidad del producto es grande. Este considerable burbujeo de la suspensión o la solución de manera desventajosa hace que sea difícil continuar la producción debido al rebose de líquido espumante de un recipiente de reacción en un equipo de reacción grande y profundo.

35 [0015] Por otra parte, cuando se controla la cantidad de suministro de oxígeno desde el inicio de la reacción y la cantidad de suministro de oxígeno se reduce por debajo de la cantidad de oxígeno consumido en la suspensión o la solución, la velocidad de reacción disminuye, y si la velocidad de reacción disminuye considerablemente, se extiende el tiempo de reacción. La extensión del tiempo de reacción deteriora la calidad, tal como la tonalidad, del producto de reacción (véase, por ejemplo, Documento de Patente 4).

40 [0016] En vista de este problema, se desea reprimir el burbujeo de la suspensión o la solución al producir ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o la sal del mismo.

45 [0017] En el método para producir ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o la sal del mismo de acuerdo con esta realización, la velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno se reduce en el periodo en el que la conversión es mayor que o igual al 50% y menor que 70%. Por lo tanto, al producir ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o la sal del mismo en la suspensión o la solución cuya profundidad es 200 mm o más, se puede suprimir el burbujeo de la suspensión o la solución. Por consiguiente, la producción puede continuar sin una interrupción por burbujeo de la suspensión o la solución, resultando en la producción eficiente y estable de ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o la sal del mismo.

[0018] [Proceso de Reacción de Oxidación]

En el método para producir ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o la sal del mismo de esta realización, se suministra el gas que contiene oxígeno a la suspensión o la solución que incluye polioxialquilen alquil éter para oxidar polioxialquilen alquil éter con oxígeno, produciendo de esta manera ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o la sal del mismo.

5 [0019] En el método para producir ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o la sal del mismo de esta realización, la profundidad de la suspensión o la solución es 200 mm o más, preferiblemente 210 mm o más, y más preferiblemente 220 mm o más, desde el punto de vista de la eficiencia de producción. La profundidad de la suspensión de la solución es preferiblemente 10000 mm o menos, más preferiblemente 5000 mm o menos, y mucho más preferiblemente 1000
10 mm o menos, desde el punto de vista de estabilidad de producción. Desde los puntos de vista de eficiencia de producción y estabilidad de producción, la profundidad de la suspensión o la solución preferiblemente es 200-10000 mm, más preferiblemente 210-5000 mm, y mucho más preferiblemente 220-1000 mm. La profundidad de la suspensión o la solución en esta realización es una profundidad desde la interfaz entre una fase de suspensión o una fase líquida y una fase gas en un estado estático al final del suministro de un material de reacción hasta la posición más profunda de la pared interior de un recipiente de reacción.

15 [0020] En el método para producir ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o la sal del mismo de esta realización, el burbujeo de la suspensión o la solución se reprime más a medida que aumenta la profundidad de la suspensión o la solución, siempre que la profundidad de la suspensión o la solución sea 200 mm o más. A medida que la profundidad de la suspensión o la solución aumenta, se incrementa la cantidad de la suspensión o la solución con respecto a la interfaz entre la fase de suspensión o la fase líquida y la fase gas. Por lo tanto, no es probable que una cantidad excesiva de
20 gas que contiene oxígeno fluya fuera de la fase de suspensión o la fase líquida, y es probable que permanezca. Por lo tanto, se espera que el burbujeo de la suspensión o la solución se incremente a medida que la profundidad de la solución o la suspensión se incremente.

[0021] (Suspensión o Solución)

<Material de Reacción y Producto de Reacción>

25 La suspensión o la solución contiene polioxialquilen alquil éter como el material de reacción.

[0022] Después del inicio de la reacción, la suspensión o la solución contiene ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico y/o la sal del mismo, cualquiera de los cuales es el producto de reacción.

[0023] Polioxialquilen alquil éter preferiblemente es un compuesto expresado mediante la fórmula (I):

[0024] $RO-(AO)_n-H$ (I)

30 [donde R es un grupo hidrocarburo que tiene 4-30 átomos de carbono, AO es un grupo alquilenoxi que tiene 2-4 átomos de carbono, y n es un número de adición molar de AO promedio, y es 1-100.]

La estructura en la fórmula se puede seleccionar apropiadamente dependiendo de, por ejemplo, el rendimiento y la aplicación del ácido carboxílico objetivo o la sal del mismo.

35 [0025] El número de átomos de carbono en R es 4 o más, y desde los puntos de vista de mejorar la represión de burbujeo y obtener un alto grado de emulsificación de ácido carboxílico o la sal del mismo, preferiblemente es 8 o más, más preferiblemente 10 o más, y mucho más preferiblemente 12 o más. Por otra parte, el número de átomos de carbono en R es 30 o menos, y desde los puntos de vista de obtener un alto grado de emulsificación de carboxilato o la sal del mismo, preferiblemente es 22 o menos, más preferiblemente 18 o menos, y mucho más preferiblemente 14 o menos.

40 [0026] El número de átomos de carbono en R es 4-30, y desde los puntos de vista de mejorar la represión de burbujeo y obtener un alto grado de espumación y emulsificación de ácido carboxílico o la sal del mismo, preferiblemente es 8-22, más preferiblemente 10-18, y mucho más preferiblemente 12-14. Ejemplos del grupo hidrocarburo como R incluyen un grupo alquilo y un grupo alquenilo. R puede ser lineal o ramificado, y puede ser un grupo primario o secundario.

45 [0027] Desde los puntos de vista mejorar la represión de burbujeo y obtener un alto grado espumación y emulsificación del ácido carboxílico o la sal del mismo. R preferiblemente es un grupo alquilo o alquenilo primario o secundario, lineal o ramificado, más preferiblemente un grupo alquilo o alquenilo primario o secundario lineal, mucho más preferiblemente un grupo alquilo o alquenilo primario lineal, y aún más preferiblemente un grupo alquilo primario lineal.

[0028] AO es un grupo alquilenoxi que tiene 2-4 átomos de carbono, y desde los puntos de vista de la versatilidad como una materia prima y eficiencia económica, es preferiblemente un grupo etilenoxi que tiene 2 átomos de carbono, y más preferiblemente el 80% o más, en moles, del total de los AO son grupos etilenoxi.

[0029] En la fórmula, n es 1-100, y desde los puntos de vista de mejorar la represión de burbujeo y obtener altos grados de espumación y emulsificación del ácido carboxílico o la sal del mismo, preferiblemente es 1-20, y más preferiblemente 2-10.

5 [0030] La suspensión o la solución puede contener solamente un único tipo de polioxialquilen alquil éter, o puede incluir una pluralidad de tipos de polioxialquilen alquil éter.

[0031] Desde el punto de vista de obtener una alta eficiencia de producción, la concentración de polioxialquilen alquil éter en la suspensión o la solución es preferiblemente del 1% en masa o más, más preferiblemente del 5% en masa o más, y mucho más preferiblemente del 10% o más. Por otro lado, desde el punto de vista de facilidad de manejo, la concentración de polioxialquilen alquil éter es preferiblemente del 40% en masa o menos, más preferiblemente del 35% en masa o menos, y mucho más preferiblemente del 30% en masa o menos.

10

[0032] Desde los puntos de vista anteriores, la concentración de polioxialquilen alquil éter en la suspensión o la solución es preferiblemente 1-40% en masa, más preferiblemente 5-35%, y mucho más preferiblemente 10-30% en masa.

[0033] La estructura del ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o la sal del mismo como el producto de reacción en la producción utilizando el compuesto expresado mediante la fórmula (I) como polioxialquilen alquil éter se puede expresar mediante la fórmula (II):

15



[donde R, AO, y n son los mismos que en la fórmula (I), A' es un grupo alquileo que tiene 1-3 átomos de carbono, M es un catión o un ion de hidrógeno, y m es una valencia de M.]

Formas preferibles de R, AO, y n en la fórmula (II) son las mismas que las de la fórmula (I).

20 [0035] En la fórmula anterior, A' es un grupo alquileo que tiene 1-3 átomos de carbono. La estructura de -A'-COO- se forma mediante oxidación del terminal -AO- de la fórmula (I). Por lo tanto, A' tiene un número de átomos de carbono inferior en uno que el terminal -AO- en la fórmula (I).

[0036] Ejemplos de M como catión incluyen iones de metales alcalinos, iones de metales alcalinotérreos, iones amonio, e iones de hidrógeno. Ejemplos de iones de metales alcalinos incluyen iones de litio, iones de sodio, e iones de potasio. Ejemplos de iones de metales alcalinotérreos incluyen iones de magnesio e iones de calcio. Desde los puntos de vista de viscosidad apropiada de la suspensión o la solución durante la producción y la comodidad de los procesos de producción, M, sirviendo como catión, más preferiblemente es iones de metal alcalino o iones de hidrógeno. Desde el punto de vista de reducir costes de producción, los iones de metal alcalino son preferiblemente iones de sodio o iones de potasio, y más preferiblemente iones de potasio.

25

30 [0037] <Catalizador soportado con Metal Noble>

La suspensión o la solución pueden ser una suspensión que incluye un catalizador en polvo soportado con metal noble, en el que un metal noble como un catalizador está soportado sobre un soporte.

[0038] Desde el punto de vista de obtener un alto rendimiento de ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o la sal del mismo, el metal noble como catalizador incluye preferiblemente al menos un elemento seleccionado de elementos de un grupo del platino, específicamente preferiblemente incluye al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, y platino, y más preferiblemente incluye al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en paladio y platino.

35

[0039] En el caso donde el metal noble incluye al menos un elemento seleccionado del grupo del platino (denominado en lo sucesivo como un "primer componente catalizador"), el catalizador soportado con metal noble preferiblemente incluye además, como un componente catalizador, al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en estaño, bismuto, selenio, telurio, y antimonio (en lo sucesivo denominado un "segundo componente catalizador").

40

[0040] En el caso donde el catalizador soportado con metal noble incluye el primer componente catalizador y el segundo componente catalizador, el catalizador soportado con metal noble incluye además, como un componente catalizador, al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en elementos de tierras raras (en lo sucesivo denominado un "tercer componente catalizador").

45

[0041] Ejemplos del soporte que soporta el componente catalizador que incluye el metal noble del primer componente catalizador incluyen soportes inorgánicos tales como carbón activado, alúmina, gel de sílice, arcilla activada, y tierra de diatomeas. Entre estos soportes inorgánicos, se prefiere carbón activado desde el punto de vista de alta resistencia contra un material ácido o un material alcalino. El carbón activado utilizado aquí se puede producir mediante un método

conocido utilizando serrín, virutas de madera, carbón vegetal, carbón de cáscara de coco, carbón, o carbón de turba, por ejemplo, como materia prima.

[0042] Desde el punto de vista de obtener un alto rendimiento de ácido polioxialquilen E0020 alquil éter carboxílico o la sal del mismo, la cantidad de metal noble soportado del primer componente catalizador en el catalizador soportado con metal noble preferiblemente es del 0,1% en masa o más, más preferiblemente del 0,5% en masa o más, y mucho más preferiblemente del 1% en masa o más, de la totalidad del catalizador soportado con metal noble, y por otra parte, preferiblemente es del 20% en masa o menos, más preferiblemente del 15% en masa o menos, y mucho más preferiblemente del 10% en masa o menos, de la totalidad del catalizador soportado con metal noble. Desde los puntos de vista anteriores, la cantidad del metal noble soportado preferiblemente es 0,1-20% en masa, más preferiblemente 0,5-15%, y mucho más preferiblemente 1-10% en masa.

[0043] El catalizador soportado con metal noble se puede producir mediante un método conocido descrito en, por ejemplo, la Publicación de Patente Japonesa No Examinada No. S62-269746. Por ejemplo, cada componente catalizador se adsorbe sobre el soporte en una solución acuosa de un compuesto que contiene el primer componente catalizador (por ejemplo, cloruro de paladio o cloruro de platino), una solución acuosa de un compuesto que contiene el segundo componente catalizador (por ejemplo, cloruro de bismuto o pentacloruro de antimonio) cuando sea necesario, y una solución acuosa de un compuesto que contiene el tercer componente catalizador (por ejemplo, cloruro de cerio o cloruro de lantano) cuando sea necesario, y después se reducen los componentes catalizadores para obtener el catalizador soportado con metal noble.

[0044] La forma del catalizador producido mediante el método anteriormente descrito no está específicamente limitado, y la forma del catalizador, excepto la forma en polvo descrita anteriormente, pueden ser aquellas descritas en, por ejemplo, la Tabla 19.5 de "Kagaku Kougaku Binran, sexta edición" (Maruzen), p. 993.

[0045] El contenido del metal noble en el primer componente catalizador en la suspensión preferiblemente es 0,001-2,0% en masa, más preferiblemente 0,01-1,5% en masa, y mucho más preferiblemente 0,02-1,3% en masa, del contenido de polioxialquilen alquil éter, que es el material de reacción. En el caso donde se incluyen una pluralidad de elementos como primeros componentes catalizadores, el contenido del metal noble es la cantidad total de estos elementos.

[0046] Desde el punto de vista de mejorar la reactividad con respecto a polioxialquilen alquil éter, el contenido del catalizador soportado con metal noble en la suspensión preferiblemente es del 0,1 % en masa o más, más preferiblemente del 0,5% en masa o más, y mucho más preferiblemente del 1% en masa o más. Por otro lado, desde el punto de vista económico, el contenido del catalizador soportado con metal noble preferiblemente es del 20% en masa o menos, más preferiblemente del 15% en masa o menos, y mucho más preferiblemente del 10% en masa o menos. Desde los puntos de vista anteriores, el contenido del catalizador soportado con metal noble en la suspensión preferiblemente es 0,1-20% en masa, más preferiblemente 0,5-15%, y mucho más preferiblemente 1-10 % en masa.

[0047] <Agua>

La suspensión o la solución incluye agua.

[0048] Desde los puntos de vista de alta reactividad y facilidad de manejo, el contenido de agua en la suspensión o la solución preferiblemente es 0,1-100 veces, en masa, más preferiblemente 0,5-50 veces, en masa, y mucho más preferiblemente 1-20 veces, en masa, el contenido de polioxialquilen alquil éter.

[0049] La suspensión o la solución puede incluir un disolvente orgánico de, por ejemplo, alcohol inferior tal como etanol, siempre que la reactividad no disminuya y el disolvente no inhiba la espumación después de ser mezclado en, por ejemplo, un detergente.

[0050] <Material Alcalino>

En el caso de producir carboxilato de polioxialquilen alquil éter en condiciones alcalinas, la suspensión o la solución preferiblemente incluye un material alcalino. La oxidación de polioxialquilen alquil éter con oxígeno preferiblemente se lleva a cabo en presencia del material alcalino.

[0051] Ejemplos del material alcalino incluyen: hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio; y carbonatos de metales alcalinos tales como carbonato de sodio y carbonato de potasio. Entre estos elementos, desde el punto de vista de obtener una alta reactividad, se prefieren hidróxidos de metales alcalinos. Entre hidróxidos de metales alcalinos, son preferidos hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, y es más preferido hidróxido de sodio.

[0052] La suspensión o la solución puede incluir solamente un solo tipo de material alcalino, o puede incluir una pluralidad de tipos de materiales alcalinos.

[0053] El contenido del material alcalino en la suspensión o la solución preferiblemente es tal que el pH de la suspensión o la solución sea 7-14, más preferiblemente tal que el pH de la suspensión o la solución sea 9-14, y mucho más preferiblemente tal que el pH de la suspensión o la solución sea 11-14.

[0054] <Componente Opcional>

5 La suspensión o la solución puede incluir previamente ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico, que es el producto de reacción de oxidación de polioxialquilen alquil éter, y/o la sal del mismo. La suspensión o la solución puede incluir adicionalmente un disolvente orgánico, una sal inorgánica, y/o polímero, por ejemplo, siempre que no disminuya la reactividad, no disminuya el poder espumante cuando se mezclen en, por ejemplo, un detergente, y no se inhiba la eliminación por separación del catalizador soportado con metal noble incluido en un líquido de reacción.

10 [0055] La suspensión o la solución puede incluir un agente antiespumante. Ejemplos del agente antiespumante incluyen aceite de silicona, alcohol superior, ácido graso superior y la sal del mismo, copolímero plurónico, copolímero tetrónico, polietilenglicol, y polipropilenglicol. En el caso donde ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico producido o la sal del mismo se vaya a utilizar para un detergente, desde el punto de vista de prevenir el debilitamiento de la espumación de la composición detergente, la suspensión y la solución preferiblemente no incluye ningún agente antiespumante.

15 [0056] <Propiedades de la Suspensión o Solución>

Antes de la reacción de oxidación de la suspensión o la solución, es decir, al inicio del suministro de gas que contiene oxígeno, la concentración de oxígeno disuelto preferiblemente es menor que 3,0 mg/L y más preferiblemente 1,0 mg/L o menos. La concentración de oxígeno disuelto de la suspensión o la solución se mide con diversos tipos de dispositivos de medición basados en un principio de medición de un tipo de electrodo corneal (por ejemplo, un tipo de polarografía o un tipo de célula galvánica) o un tipo de fluorescencia mediante la inmersión de un sensor de medición en la suspensión o la solución.

20 [0057] La suspensión o la solución es un fluido pseudoplástico no newtoniano cuya viscosidad varía dependiendo de la conversión o la temperatura y cuya viscosidad aparente disminuye a medida que aumenta la velocidad de cizallamiento aplicada. Por lo tanto, la viscosidad aparente de la suspensión o la solución antes del inicio de la reacción (es decir, antes de un suministro de oxígeno) afecta a la reactividad, es decir, el tiempo de finalización de la reacción. Por consiguiente, desde el punto de vista de productividad, y adicionalmente, desde el punto de vista de calidad tal como la tonalidad, la viscosidad aparente antes del inicio de la reacción de la suspensión o la solución (es decir, antes del suministro de oxígeno) preferiblemente es 1-10.000 mPa·s, más preferiblemente 10-5000 mPa·s, mucho más preferiblemente 20-1000 mPa·s, y aún más preferiblemente 30-200 mPa·s. La viscosidad de la suspensión o la solución se mide con un reómetro (por ejemplo, ARES-100TNI producido por TA Instruments Inc.) como una viscosidad estática con un Couette 34 mm acoplado, en condiciones de 70 °C y una velocidad de cizallamiento de 1 s⁻¹.

[0058] Desde el punto de vista de la reactividad y calidad tal como la tonalidad, el pH de la suspensión o la solución preferiblemente es 7-14, más preferiblemente 9-14, y mucho más preferiblemente 11-14 en el caso de producir ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o la sal del mismo.

35 [0059] (Reacción de Oxidación)

<Gas que contiene Oxígeno>

Desde el punto de vista de incrementar la velocidad de reacción y el punto de vista de reducir el burbujeo de la suspensión o la solución reduciendo un componente incluido en el gas que contiene oxígeno y no consumido mediante reacción, la concentración de oxígeno del gas que contiene oxígeno preferiblemente es del 50% en volumen o más, más preferiblemente del 80% en volumen o más, mucho más preferiblemente del 85% en volumen o más, y aún más preferiblemente del 90% en volumen o más. Ejemplos de una técnica para obtener el gas que contiene oxígeno con una concentración alta de oxígeno incluyen la separación criogénica de aire utilizando aire como materia prima, adsorción por oscilación de presión, y separación por membrana. Entre estas técnicas, desde los aspectos de facilidad en la producción y eficiencia económica, a menudo se emplea adsorción por oscilación de presión. El límite superior de la concentración de oxígeno en el gas que contiene oxígeno es 100% en volumen. En el caso de adsorción por oscilación de presión, el principio de esta técnica hace que sea difícil eliminar argón en el aire, y por lo tanto, la concentración de oxígeno es aproximadamente del 96% en volumen como máximo.

50 [0060] Por lo tanto, desde el punto de vista de productividad de ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o la sal del mismo, la concentración de oxígeno preferiblemente es del 96% en volumen o menos y más preferiblemente del 92% en volumen o menos.

[0061] Desde los puntos de vista anteriores, la concentración de oxígeno preferiblemente es 50-100% en volumen, más preferiblemente 80-96% en volumen, mucho más preferiblemente 85-96% en volumen, aún más preferiblemente 90-96% en volumen, y todavía más preferiblemente 90-92% en volumen.

5 [0062] Ejemplos de un gas excepto oxígeno en el gas que contiene oxígeno incluyen nitrógeno y gases nobles como argón, que son inertes en la reacción de oxidación de polioxialquilen alquil éter.

[0063] <Suministro de Gas que contiene Oxígeno a la Suspensión o Solución>

10 El gas que contiene oxígeno es suministrado a la suspensión o la solución soplando el gas que contiene oxígeno en la suspensión o la solución en, por ejemplo, un reactor de tanque agitado. Este soplado del gas que contiene oxígeno a la suspensión o la solución puede ser continuo o intermitente, pero desde el punto de vista de la eficiencia de producción, el soplado preferiblemente es continuo.

15 [0064] Desde el punto de vista de mejorar la velocidad de reacción difundiendo oxígeno en la suspensión o la solución, la relación (d/D) de una profundidad (d) a la cual el gas que contiene oxígeno se suministra a la suspensión o la solución, desde el nivel de líquido en un estado estático al final del llenado con el material de reacción, con respecto a la profundidad (D) de la suspensión o de la solución, preferiblemente es 0,1-1, más preferiblemente 0,5-1, y mucho más preferiblemente 0,9-1, y aún más preferiblemente 1.

20 [0065] Se conoce que el burbujeo de una suspensión o una solución es causada por oxígeno no consumido cuando la cantidad de suministro de oxígeno excede la cantidad de oxígeno consumido en la suspensión o la solución. En vista de esto, se consideró que el burbujeo de la suspensión o de la solución se tornó menos importante, al disminuir la velocidad de suministro inicial de un gas que contiene oxígeno. Sin embargo, sorprendentemente, se ha encontrado que la velocidad de suministro se encuentra preferiblemente en el rango siguiente. Desde los puntos de vista de productividad y evitar el burbujeo de la suspensión o la solución, la velocidad de suministro inicial del gas que contiene oxígeno a la suspensión o la solución en el método para producir ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o la sal del mismo de esta realización se establece de tal manera que la velocidad de suministro de oxígeno con respecto al número molar total de polioxialquilen alquil éter, ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico, y la sal del mismo es mayor que 10 mol%/h y preferiblemente es 11 mol%/h o superior.

[0066] Aunque las razones no estén claras, se considera que esto es debido a las siguientes razones.

30 [0067] Una solución acuosa con algo de composición de polioxialquilen alquil éter, ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico, y/o la sal del mismo forma cristal líquido que tiene una alta viscosidad estática. Cuando un componente de fase líquida en la suspensión o la solución llega a tener tal composición durante la reacción, se incrementa una viscosidad aparente de la suspensión o solución. Es probable que parte del gas que contiene oxígeno que no fue consumido en la reacción permanezca en la suspensión o la solución, teniendo una viscosidad aparente incrementada. Adicionalmente, parte del gas mezclado en la fase líquida mediante agitación no es probable que sea liberado de la suspensión o la solución, y la suspensión o la solución burbujea.

35 [0068] Por consiguiente, para una composición del componente de fase líquida con la alta viscosidad estática, desde el punto de vista de reducir la cantidad de aire que permanezca en la suspensión o la solución a fin de evitar el burbujeo, la velocidad de suministro inicial del gas que contiene oxígeno se ajusta preferiblemente en el intervalo descrito anteriormente con el fin de facilitar la reacción.

40 [0069] Por otra parte, para mantener la velocidad de reacción, la velocidad de suministro inicial del gas que contiene oxígeno se ajusta de tal manera que la velocidad de suministro de oxígeno con respecto al número molar total de polioxialquilen alquil éter, ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico, y la sal del mismo sea 15 mol%/h o menos.

45 [0070] Desde los puntos de vista anteriores, la velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno a la suspensión o la solución se ajusta de tal manera que la velocidad de suministro de oxígeno con respecto al número molar total de polioxialquilen alquil éter, ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico, y la sal del mismo sea mayor que 10 mol%/h y menor que o igual a 15 mol%/h, y más preferiblemente mayor que 11 mol%/h y menor que o igual a 15 mol%/h. La velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno preferiblemente de manera continua está dentro del intervalo descrito anteriormente, pero puede estar temporalmente fuera del intervalo, siempre que las ventajas obtenidas por el método para producir ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o la sal del mismo de esta realización no sean mermadas.

50 [0071] La velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno a la suspensión o la solución se reduce mientras la conversión sea mayor del 50% y menor del 70%. Desde el punto de vista de reducir el burbujeo de la suspensión o la solución, la velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno a la suspensión o la solución se reduce cuando la conversión sea del 50% o más, más preferiblemente del 53% o más, y mucho más preferiblemente del 55% o más. Por otro lado, desde el punto de vista de productividad, la velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno se reduce

cuando la conversión sea menor del 70%, más preferiblemente del 67% o menos, y mucho más preferiblemente del 65% o menos.

5 [0072] La reducción de la velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno a la suspensión o la solución se puede realizar solamente una vez, o se puede realizar en una pluralidad de etapas en una pluralidad de fases, desde el punto de vista de mantener la velocidad de reacción.

[0073] El gas que contiene oxígeno es soplado en la suspensión o la solución a través de una salida de un tubo de soplado de gas situado en la suspensión o la solución. Los ejemplos de la salida del tubo de soplado de gas incluyen una boquilla de un único orificio, una boquilla multi-polo, y una boquilla en forma de anillo.

10 [0074] Desde el punto de vista de productividad, la velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno después de la reducción de la velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno a la suspensión o la solución se ajusta de tal manera que la velocidad de suministro de oxígeno con respecto al número molar total de polioxialquilen alquil éter, ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico, y la sal del mismo sea 1 mol%/h o más, más preferiblemente 2 mol%/h o más, y mucho más preferiblemente 5 mol%/h o más. Por otra parte, desde el punto de vista de mantener la velocidad de reacción, la velocidad de suministro después de reducir la velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno se ajusta de tal manera que la velocidad de suministro de oxígeno con respecto al número molar total de polioxialquilen alquil éter, ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico, y la sal del mismo sea 8 mol%/h o menos.

15

[0075] Desde los puntos de vista anteriores, la velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno después de la reducción de la velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno a la suspensión o la solución se ajusta de tal manera que la velocidad de suministro de oxígeno con respecto al número molar total de polioxialquilen alquil éter, ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico, y la sal del mismo sea 1-10 mol%/h, preferiblemente 2 mol%/h, y más preferiblemente 5 mol%/h.

20

[0076] Al soplar el gas que contiene oxígeno en la suspensión o la solución, la suspensión o la solución preferiblemente se agita con un impulsor agitador en el reactor de tanque agitado. Un valor PV, el cual es un índice de la eficiencia de agitación, preferiblemente es 0,1 o más, más preferiblemente 0,2 o más, y mucho más preferiblemente 0,5 o más. El valor PV aquí se refiere a la energía necesaria para agitar por cada unidad de volumen de la suspensión o la solución, y se define como un ratio de la potencia de agitación (kW) obtenida restando una pérdida debida a la fricción de la potencia de un agitador, es decir, realmente transmitida a la suspensión o la solución, con respecto a un volumen (m³) de la suspensión o la solución.

25

[0077] Los ejemplos del impulsor agitador para agitar incluyen un impulsor de paletas, un impulsor de turbina, y un impulsor de hélice. Ejemplos del impulsor de paletas incluyen un impulsor el cual incluye un miembro en forma de placa plana y un impulsor de ancla. En el impulsor de paletas el cual incluye un miembro en forma de placa plana, el ratio (S2/S1) de un área proyectada máxima (S2), vista en una dirección perpendicular con respecto a un eje de rotación de un eje del impulsor agitador, con respecto a una sección transversal máxima (S1) de un plano vertical de un área ocupada por una porción de fase líquida en el reactor de tanque agitado preferiblemente es 0,10-0,90 y más preferiblemente 0,20-0,70, desde el punto de vista de la producción eficiente de carboxilato de polioxialquilen alquil éter o la sal del mismo. Ejemplos de un impulsor agitador disponible en el mercado con tal configuración incluyen impulsor Maxblend producido por Sumitomo Heavy Industries, Ltd., FULLZONE (nombre comercial) producido por Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd., y Super-Mix MR203 (nombre comercial) producido por Satake Chemical Equipment Mfg Ltd.

30

35

[0078] Desde el punto de vista de mantener la velocidad de reacción, la velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno a la suspensión o la solución y el valor PV se ajustan de tal manera que una tasa de incremento de la conversión por una hora sea preferiblemente del 50% o menos, más preferiblemente del 40% o menos, y mucho más preferiblemente del 30% o menos.

40

[0079] Desde el punto de vista de mejorar la reactividad con respecto al polioxialquilen alquil éter, la concentración de oxígeno disuelto en la suspensión o la solución durante la oxidación de polioxialquilen alquil éter con oxígeno se mantiene preferiblemente a 0 mg/L o más, más preferiblemente 0,1 mg/L o más, mucho más preferiblemente 0,2 mg/L o más, y aún más preferiblemente 0,3 mg/L o más. Desde el punto de vista de reprimir el burbujeo de la suspensión o la solución, la concentración de oxígeno disuelto se mantiene preferiblemente a 1,0 mg/L o menos, más preferiblemente 0,9 mg/L o menos, mucho más preferiblemente 0,8 mg/L o menos, y aún más preferiblemente 0,7 mg/L o menos. La concentración de oxígeno disuelto en la suspensión o la solución se puede controlar midiendo cronológicamente la concentración de oxígeno disuelto en la suspensión o la solución con un dispositivo de medición y también cambiando la cantidad de gas que contiene oxígeno suministrado a la suspensión o la solución basado en el resultado de la medición.

45

50

[0080] Desde los puntos de vista anteriores, la concentración de oxígeno disuelto en la suspensión o la solución durante la oxidación de polioxialquilen alquil éter con oxígeno preferiblemente es 0-1,0 mg/L, más preferiblemente 0,1-0,9 mg/L, mucho más preferiblemente 0,2-0,8 mg/L, y aún más preferiblemente 0,3-0,7 mg/L.

- 5 [0081] La concentración de oxígeno disuelto puede estar fuera de los intervalos descritos anteriormente en la oxidación de polioxialquilen alquil éter con oxígeno, pero desde los puntos de vista de mejorar la reactividad de polioxialquilen alquil éter y reprimir el burbujeo de la suspensión o la solución, preferiblemente 50% o más del tiempo de reacción se mantiene en los intervalos descritos anteriormente, más preferiblemente 70% o más del tiempo de reacción se mantiene en los intervalos descritos anteriormente, y mucho más preferiblemente 90% o más del tiempo de reacción se mantiene en los rangos anteriormente descritos.
- 10 [0082] La temperatura de reacción en la oxidación de polioxialquilen alquil éter con oxígeno preferiblemente es 20 °C o superior, más preferiblemente 30 °C o superior, y mucho más preferiblemente 40 °C o superior, y por otra parte, preferiblemente es 100 °C o inferior, más preferiblemente 90 °C o inferior, y más preferiblemente 80 °C o inferior. Desde los puntos de vista anteriores, la temperatura de reacción preferiblemente es 20-100 °C, más preferiblemente 30-90 °C, y mucho más preferiblemente 40-80 °C.
- 15 [0083] Desde el punto de vista de mejorar la solubilidad de oxígeno en la suspensión o la solución, y considerando la resistencia a la presión del dispositivo, la presión de reacción como una presión manométrica preferiblemente es de 0 (presión ambiental) a 1,0 MPa, más preferiblemente de 0 (presión ambiental) a 0,5 MPa, y mucho más preferiblemente de 0 (presión ambiental) a 0,3 MPa.
- [0084] Por ejemplo, polioxialquilen alquil éter, el catalizador soportado con metal noble, y agua se pueden suministrar de forma continua o intermitente al reactor de tanque agitado. En el caso de suministrar el material alcalino, el material alcalino se suministra preferiblemente como una solución acuosa y preferiblemente se suministra de forma continua o intermitente de tal manera que el pH de la suspensión o la solución se mantenga a un nivel predeterminado.
- 20 [0085] La reacción de oxidación también se puede llevar a cabo suministrando polioxialquilen alquil éter, el catalizador soportado con metal noble, agua, el material alcalino, y el catalizador al reactor de tanque agitado en el cual permanece un producto de un lote anterior en la misma reacción o el reactor de tanque agitado ya llenado con un producto que contiene polioxialquilen alquil éter y/o ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico de la invención. En este caso, la conversión expresada mediante la Ecuación (A) en el inicio de la reacción de oxidación preferiblemente es del 30% o más, más preferiblemente del 35% o más, y mucho más preferiblemente del 40% o más, y preferiblemente es menor del 50% y más preferiblemente del 45% o menos.
- 25 [0086] La cantidad total de polioxialquilen alquil éter, ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico, y la sal del mismo preferiblemente es del 1% en masa o más, más preferiblemente del 5% en masa o más, y mucho más preferiblemente del 15% en masa o más, y preferiblemente es del 70% en masa o menos, más preferiblemente del 40% en masa o menos, y mucho más preferiblemente del 30% en masa o menos, de la cantidad total de la suspensión o la solución. Desde los puntos de vista anteriores, la cantidad total de polioxialquilen alquil éter, ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico y la sal del mismo preferiblemente es 1-70% en masa, más preferiblemente 5-40% en masa, y mucho más preferiblemente 15-30% en masa, de la cantidad total de la suspensión o solución.
- [0087] <Final del Proceso de Reacción de Oxidación>
- 35 En el método para producir ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o la sal del mismo de esta realización, desde el punto de vista de una excelente formabilidad como una base detergente de ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o la sal del mismo, el ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o la sal del mismo preferiblemente tiene alta pureza. Por lo tanto, desde el punto de vista de una excelente formabilidad como la base detergente de ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o la sal del mismo, la conversión al final de la reacción de oxidación preferiblemente es del 80% o más, preferiblemente del 95% o más, y mucho más preferiblemente del 96% o más.
- 40 [0088] La cantidad total de polioxialquilen alquil éter, ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico y la sal del mismo al final de la reacción de oxidación preferiblemente es 1-100% en masa, más preferiblemente 5-40% en masa, y mucho más preferiblemente 15-30% en masa, de la cantidad total de la suspensión o solución.
- [0089] Cuando se suministra oxígeno a la suspensión o la solución que incluye polioxialquilen alquil éter, el oxígeno se consume mediante la reacción de oxidación de polioxialquilen alquil éter con oxígeno.
- 45 [0090] Cuando ha finalizado la reacción de oxidación, se detiene el consumo de oxígeno suministrado a la suspensión o la solución, y en consecuencia, el oxígeno suministrado a la suspensión o la solución permanece. En consecuencia, el oxígeno que ya no se puede disolver más en la suspensión o la solución causa un burbujeo considerable de la suspensión o la solución. Es difícil eliminar del reactor burbujas generadas. Adicionalmente, cuando el catalizador soportado con metal noble se elimina mediante eliminación por separación con filtración en una etapa de proceso de obtener el producto después de la reacción, las burbujas hacen que la precisión de la filtración y la velocidad de filtración disminuyan. Por lo tanto, es necesario, por ejemplo, permitir reposar la suspensión o la solución hasta que desaparezcan las burbujas o para añadir de antemano un agente antiespumante a la suspensión o la solución. Sin embargo, lo primero reduce significativamente la eficiencia de la producción, y lo último afecta al rendimiento de
- 50

espumación del producto de reacción utilizado como un detergente. Por estas razones, la producción de un agente para un uso detergente no emplea habitualmente soplado de gas en una suspensión o una solución tal como una solución acuosa que contiene el producto de reacción.

5 [0091] En vista de esto, en el método para producir ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o la sal del mismo de esta realización, cuando termina la reacción de oxidación, la concentración de oxígeno disuelto en la suspensión o la solución aumenta abruptamente, como se muestra en FIG. 1. Por lo tanto, es preferible detectar el incremento abrupto en la concentración de oxígeno disuelto como el final de la reacción de oxidación de modo que se detenga el suministro del gas que contiene oxígeno a la suspensión o la solución tras esta detección. De esta manera, se puede suprimir el burbujeo de la suspensión o la solución después del final de la reacción de oxidación. Desde el punto de vista de reprimir el burbujeo de la suspensión o la solución, el abrupto incremento de la concentración de oxígeno disuelto en la suspensión o la solución es tal que la tasa de incremento de la concentración de oxígeno disuelto en la suspensión o la solución preferiblemente es 0,3-1000 mg/L/min, más preferiblemente 1-500 mg/L/min, y mucho más preferiblemente 5-200 mg/L/min.

15 [0092] La concentración de oxígeno disuelto en la suspensión o la solución durante la reacción de oxidación se mantiene preferiblemente en el intervalo de 0-3,0 mg/L, más preferiblemente en el intervalo de 0-0,2 mg/L, y mucho más preferiblemente en el intervalo de 0-1,0 mg/L. Sin embargo, a pesar de tal control de la concentración de oxígeno disuelto, la concentración de oxígeno disuelto comienza a incrementarse abruptamente una vez que la reacción de oxidación está terminada. En este caso, desde el punto de vista de evitar el burbujeo de la suspensión o la solución, el suministro del gas que contiene oxígeno a la suspensión o la solución se detiene preferiblemente cuando la concentración de oxígeno disuelto en la suspensión o la solución exceda 3,0 mg/L, más preferiblemente cuando la concentración de oxígeno disuelto en la suspensión o la solución exceda 2,0 mg/L, y mucho más preferiblemente cuando la concentración de oxígeno disuelto en la suspensión o la solución exceda 1,0 mg/L.

[0093] [Etapa de Proceso de Obtención del Producto]

25 En el método para producir ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o la sal del mismo de esta realización, en el caso donde la reacción se lleva a cabo en la suspensión que contiene el catalizador en polvo soportado con metal noble, después de la reacción se filtra la suspensión, por ejemplo, realizando de esta manera la eliminación por separación sobre el catalizador soportado con metal noble.

30 [0094] En el caso de producir ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico en condiciones ácidas, el ácido carboxílico contenido en el líquido de reacción después de la eliminación por separación del catalizador soportado con metal noble se puede utilizar como el producto sin cambio.

35 [0095] En el caso de producir carboxilato de polioxialquilen alquil éter en condiciones alcalinas, parte o la totalidad de ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico en la forma de una sal se disuelve en la solución después de la eliminación por separación del catalizador soportado con metal noble. Por lo tanto, en este caso, después de un ajuste del pH, la solución obtenida se puede utilizar como el producto de la solución tensioactiva. Alternativamente, la solución obtenida se puede cambiar a una forma ácida con un ácido mineral tal como ácido clorhídrico de modo que el ácido carboxílico liberado a través de la extracción se utilice como un producto.

[0096] La concentración total de ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico y la sal del mismo en el producto preferiblemente es 1-100% en masa, más preferiblemente 5-40% en masa, y mucho más preferiblemente 15-30% en masa, en una forma ácida.

40 [0097] Se describirá con mayor detalle el método para producir ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o la sal del mismo de la realización.

45 [0098] <1> Un método para producir ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o una sal del mismo, donde el método comprende un proceso de reacción de oxidación de oxidar polioxialquilen alquil éter con oxígeno suministrando un gas que contiene oxígeno a una suspensión o una solución que tiene una profundidad de 200 mm o más e incluye polioxialquilen alquil éter, donde en el proceso de reacción de oxidación, en un periodo en el cual una conversión expresada mediante la Ecuación (A) sea mayor que o igual al 50%, preferiblemente mayor que 55% y sea menor que 70%, preferiblemente menor que o igual al 67%, y más preferiblemente menor que o igual al 65%, se reduce una velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno de tal manera que una velocidad de suministro de oxígeno con respecto a un número molar total de polioxialquilen alquil éter, ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico, y la sal del mismo se reduzca desde un intervalo mayor que 10mol% /h y menor que o igual a 15 mol%/h hasta un intervalo mayor que o igual a 1mol%/h y menor que o igual a 10mol%/h,

[0099] conversión (%) = $c_2 \times 100 / (c_1 + c_2)$ (A)

[donde c1 es una molaridad (mol/l) de polioxialquilen alquil éter, y

c2 es una molaridad total (mol/l) de ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico y la sal del mismo].

- 5 [0100] <2> El método descrito en el método <1> donde en el proceso de reacción de oxidación, la velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno después de la reducción de la velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno sea tal que la velocidad de suministro de oxígeno con respecto al número molar total de polioxialquilen alquil éter, ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico, y la sal del mismo preferiblemente sea mayor que o igual a 1 mol%/h, más preferiblemente mayor que o igual a 2 mol%/h, y mucho más preferiblemente mayor que o igual a 5 mol%/h.
- 10 [0101] <3> El método descrito en el método <1> o <2> donde en el proceso de reacción de oxidación, la velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno después de la reducción de la velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno sea tal que la velocidad de suministro de oxígeno con respecto al número molar total de polioxialquilen alquil éter, ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico, y la sal del mismo preferiblemente sea menor que o igual a 10 mol%/h, y más preferiblemente menor que o igual a 8 mol%/h.
- 15 [0102] <4> El método descrito en el método <1> donde en el proceso de reacción de oxidación, la velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno después de la reducción de la velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno sea tal que la velocidad de suministro de oxígeno con respecto al número molar total de polioxialquilen alquil éter, ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico, y la sal del mismo preferiblemente sea 1-10 mol%/h, más preferiblemente 2-8 mol%/h, y mucho más preferiblemente 5-8 mol%/h.
- 20 [0103] <5> El método descrito en uno cualquiera de los métodos <1> a <4> donde la cantidad total de polioxialquilen alquil éter, ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico, y la sal del mismo preferiblemente es 1% en masa o más, más preferiblemente 5% en masa o más, y mucho más preferiblemente 15% en masa o más, de la cantidad total de la suspensión o solución.
- 25 [0104] <6> El método descrito en uno cualquiera de los métodos <1> a <5> donde la cantidad total de polioxialquilen alquil éter, ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico, y la sal del mismo preferiblemente es 70% en masa o menos, más preferiblemente 40% en masa o menos, y mucho más preferiblemente 30% en masa o menos, de la cantidad total de la suspensión o solución.
- 30 [0105] <7> El método descrito en uno cualquiera de los métodos <1> a <4> donde la cantidad total de polioxialquilen alquil éter, ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico, y la sal del mismo preferiblemente es 1-70% en masa, más preferiblemente 5-40% en masa, y mucho más preferiblemente 15-30% en masa, de la cantidad total de la suspensión o solución.
- 35 [0106] <8> El método descrito en uno cualquiera de los métodos <1> a <7> donde en el proceso de reacción de oxidación, la concentración de oxígeno en el gas que contiene oxígeno a ser suministrado a la suspensión o la solución preferiblemente es del 50 % en volumen o más, más preferiblemente del 80% en volumen o más, mucho más preferiblemente del 85% en volumen o más, y aún más preferiblemente del 90% en volumen o más.
- [0107] <9> El método descrito en uno cualquiera de los métodos <1> a <8> donde en el proceso de reacción de oxidación, la concentración de oxígeno en el gas que contiene oxígeno a ser suministrado a la suspensión o la solución preferiblemente es del 96% en volumen o menos y más preferiblemente del 92% en volumen o menos.
- 40 [0108] <10> El método descrito en uno cualquiera de los métodos <1> a <7> donde en el proceso de reacción de oxidación, la concentración de oxígeno en el gas que contiene oxígeno a ser suministrado a la suspensión o la solución preferiblemente es 50-100% en volumen, más preferiblemente 80-96% en volumen, mucho más preferiblemente 85-96% en volumen, aún más preferiblemente 90-96% en volumen, y todavía más preferiblemente 90-92% en volumen.
- 45 [0109] <11> El método descrito en uno cualquiera de los métodos <1> a <10> donde en el proceso de reacción de oxidación, la conversión al final de reacción preferiblemente es del 80% o más, más preferiblemente del 95% o más, y mucho más preferiblemente del 96% o más.
- [0110] <12> El método descrito en uno cualquiera de los métodos de <1> a <11> donde la suspensión o la solución que incluye polioxialquilen alquil éter contiene un catalizador en polvo soportado con metal noble en el cual un metal noble se soporta sobre un soporte.
- [0111] <13> El método descrito en el método <12> donde el contenido del catalizador soportado con metal noble en la suspensión preferiblemente es del 0,1% en masa o más, más preferiblemente del 0,5% en masa o más, y mucho más preferiblemente del 1% en masa o más.
- 50 [0112] <14> El método descrito en los métodos <12> o <13> donde el contenido del catalizador soportado con metal noble en la suspensión preferiblemente es del 20% en masa o menos, más preferiblemente del 15% en masa o menos, y mucho más preferiblemente del 10% en masa o menos.

- [0113] <15> El método descrito en el método <12> donde el contenido del catalizador soportado con metal noble en la suspensión preferiblemente es 0,1-20% en masa, más preferiblemente 0,5-15% en masa, y mucho más preferiblemente 1-10% en masa.
- 5 [0114] <16> El método descrito en uno cualquiera de los métodos <12> a <15> donde el metal noble es al menos un elemento seleccionado de los elementos de un grupo del platino.
- [0115] <17> El método descrito en uno cualquiera de los métodos <1> a <16> donde en el proceso de reacción de oxidación, una temperatura de reacción durante el suministro del gas que contiene oxígeno a la suspensión o la solución preferiblemente es 20 °C o mayor, más preferiblemente 30 °C o mayor, y mucho más preferiblemente 40 °C o mayor.
- 10 [0116] <18> El método descrito en uno cualquiera de los métodos <1> a <17> donde en el proceso de reacción de oxidación, una temperatura de reacción durante el suministro del gas que contiene oxígeno a la suspensión o la solución preferiblemente es 100 °C o menor, más preferiblemente 90 °C o menor, y mucho más preferiblemente 80 °C o menor.
- [0117] <19> El método descrito en uno cualquiera de los métodos <1> a <16> donde en el proceso de reacción de oxidación, una temperatura de reacción durante el suministro del gas que contiene oxígeno a la suspensión o la solución preferiblemente es 20-100 °C, más preferiblemente 30-90 °C, y mucho más preferiblemente 40-80 °C.
- 15 [0118] <20> El método descrito en uno cualquiera de los métodos <1> a <19> donde polioxialquilen alquil éter se expresa mediante:
- [0119] $\{RO-(AO)_{n-1}-A'-COO\}_mM$
- [donde R es un grupo hidrocarburo que tiene 4-30 átomos de carbono, AO es un grupo alquilenoxi que tiene 2-4 átomos de carbono, n es un número de adición molar de AO promedio y está en el intervalo de 1 a 100, A' es un grupo alquilenilo que tiene 1-3 átomos de carbono, M es un catión o un ion de hidrógeno, y m es una valencia de M].
- 20 [0120] <21> El método descrito en uno cualquiera de los métodos <1> a <20> donde en el proceso de reacción de oxidación, la profundidad de la suspensión o la solución es 200 mm o más, preferiblemente 210 mm o más, y más preferiblemente 220 mm o más.
- [0121] <22> El método descrito en uno cualquiera de los métodos <1> a <21> donde en el proceso de reacción de oxidación, la profundidad de la suspensión o la solución es 10000 mm o menos, preferiblemente 5000 mm o menos, y más preferiblemente 1000 mm o menos.
- 25 [0122] <23> El método descrito en uno cualquiera de los métodos <1> a <20> donde en el proceso de reacción de oxidación, la profundidad de la suspensión o la solución es 200-10000 mm, preferiblemente 210-5000 mm, y más preferiblemente 220-1000 mm.
- 30 [0123] <24> El método descrito en uno cualquiera de los métodos <1> a <23> donde en el proceso de reacción de oxidación, la relación (d/D) de una profundidad (d) a la cual el gas que contiene oxígeno se suministra a la suspensión o la solución, desde el nivel de líquido en un estado estático al final del llenado con el material de reacción, con respecto a la profundidad (D) de la suspensión o de la solución, preferiblemente es 0,1-1, más preferiblemente 0,5-1, y mucho más preferiblemente 0,9-1, y aún más preferiblemente 1.
- 35 [0124] <25> El método descrito en uno cualquiera de los métodos <1> a <24> donde en el proceso de reacción de oxidación, cuando una concentración de oxígeno disuelto en la suspensión o la solución se incrementa abruptamente, se para el suministro del gas que contiene oxígeno a la suspensión o la solución.
- [0125] <26> El método descrito en uno cualquiera de los métodos <1> a <25> donde en el proceso de reacción de oxidación, hasta que la concentración de oxígeno disuelto en la suspensión o la solución se incrementa abruptamente, la concentración de oxígeno disuelto en la suspensión o la solución se mantiene preferiblemente en un intervalo de 0-3,0 mg/L, más preferiblemente en un intervalo de 0-0,2 mg/L, y mucho más preferiblemente en un intervalo de 0-1,0 mg/L.
- 40 [0126] <27> El método descrito en uno cualquiera de los métodos <1> a <26> donde en el proceso de reacción de oxidación, cuando una concentración de oxígeno disuelto en la suspensión o la solución se incrementa abruptamente y excede preferiblemente 3,0 mg/L, más preferiblemente 2,0 mg/L, y mucho más preferiblemente 1,0 mg/L, se detiene el suministro del gas que contiene oxígeno a la suspensión o la solución.
- 45 [0127] <28> El método descrito en uno cualquiera de los métodos <1> a <27> donde en el proceso de reacción de oxidación, una tasa de incremento de la concentración de oxígeno disuelto en la suspensión o la solución cuando la concentración de oxígeno disuelto en la suspensión o la solución se incrementa abruptamente preferiblemente es 0,3-1000 mg/L/min, más preferiblemente 1-500 mg/L/min, y mucho más preferiblemente 5-200 mg/L/min.
- 50

- [0128] <29> El método descrito en uno cualquiera de los métodos <1> a <28> donde en el proceso de reacción de oxidación, una velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno a la suspensión o la solución se reduce en una pluralidad de etapas en una pluralidad de fases.
- 5 [0129] <30> El método descrito en uno cualquiera de los métodos <1> a <29> donde en el proceso de reacción de oxidación, la suspensión o la solución es una suspensión.
- [0130] <31> El método descrito en uno cualquiera de los métodos <1> a <30> donde en el proceso de reacción de oxidación, polioxialquilen alquil éter, un catalizador soportado con metal noble, agua, álcali, y un catalizador se suministran a un reactor de tanque agitado en el cual permanece un producto en un lote anterior en la misma reacción o un reactor de tanque agitado en el que ya se ha cargado un producto que contiene polioxialquilen alquil éter y/o ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico de la invención obtenido en otro lote.
- 10 [0131] <31> El método descrito en el método <31>, donde en el proceso de reacción de oxidación, la conversión expresada mediante la Ecuación (A) al inicio de la reacción de oxidación preferiblemente es 30% o más, más preferiblemente 35% o más, y mucho más preferiblemente 40% o más, y preferiblemente es menor que 50% y más preferiblemente 45% o menos.
- 15 [Ejemplos]
- [0132] (Producción de Carboxilato)
- Se produjeron ejemplos de carboxilato de polioxialquilen alquil éter como Ejemplos 1-5 y Ejemplos Comparativos 1-3. Estos ejemplos se muestran también en las Tablas 1-3. Conversiones y concentraciones de oxígeno disuelto se midieron de la siguiente manera:
- 20 [0133] Conversión: se extrajo una muestra de una suspensión en un sistema de reacción, y se separó un catalizador mediante filtración. Se titró un grupo carboxilo en el filtrado obtenido con un método de EPTON utilizando un sistema de titración (Metrohm 794 Basic Titrino, producido por METTLER TOLEDO) y un dispositivo de medición de transmitancia (Metrohm 622 Photometer, producido por METTLER TOLEDO), y se obtuvo una molaridad de carboxilato de polioxialquilen alquil éter sódico (en lo sucesivo denominado "carboxilato de POE alquil éter sódico") en la muestra. Se
- 25 obtuvo una molaridad de polioxialquilen alquil éter (en lo sucesivo denominado "POE alquil éter") a partir de la diferencia entre una molaridad de POE alquil éter obtenido a partir de un peso de carga de POE alquil éter en el inicio de la reacción y la anteriormente mencionada molaridad de carboxilato de POE alquil éter sódico. La molaridad obtenida se convirtió a una conversión de acuerdo con la Ecuación (A).
- [0134] Se calculó una concentración en masa multiplicando la molaridad por un peso molecular.
- 30 [0135] Concentración de oxígeno disuelto: se calibró un medidor de oxígeno disuelto del tipo electrodo corneal (OM-51, producido por HORIBA, Ltd., 9520-10D Electrode, rango de medición: 0-19,99 mg/L) en el aire, y después, se sumergió una punta del electrodo en la muestra a fin de medir una concentración de oxígeno disuelto.
- [0136] <Ejemplo 1>
- 35 En primer lugar, se cargaron en un tanque de reacción con una capacidad de 300 L 17,6 kg de POE alquil éter en el que se añadieron en promedio 4 moles de óxido de etileno a alcohol láurico, 48,8 kg de una solución acuosa de carboxilato de POE alquil éter sódico (concentración de carboxilato de POE alquil éter sódico: 25,0% en masa) obtenido como un producto de oxidación del anterior POE alquil éter con oxígeno, 4,30 kg de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 48% en masa, 3,50 kg de un catalizador en polvo soportado con metal noble (producido por Evonic Degussa Japan Co., Ltd., contenido de humedad: 57,2% en masa) en el que se soportaron Pd (contenido: 4% en masa), Pt (contenido: 1%
- 40 en masa), y Bi (contenido: 5% en masa) sobre carbón activado como un soporte, y 77,1 kg de agua desionizada, y se agitaron a 134 rpm con un impulsor agitador (impulsor Maxblend, producido por Sumitomo Heavy Industries, Ltd.) bajo una presión atmosférica mientras se aumentaba la temperatura hasta 70 °C, preparando de este modo una suspensión. Esta suspensión tenía un peso total de 150 kg y una composición en la cual el POE alquil éter era 17,6 kg (11,7% en masa), carboxilato de POE alquil éter sódico era 12,1 kg (8,1% en masa), hidróxido de sodio era 2,1 kg (1,4% en masa), el catalizador soportado con metal noble era 1,5 kg (1,0% en masa), y agua era 116,7 kg (77,8% en masa).
- 45 [0137] La profundidad de la suspensión era de 270 mm.
- [0138] A continuación, continuando con la agitación y el control de temperatura, se suministró un gas de nitrógeno a la suspensión a una velocidad de suministro de 500 ml/min durante 16 minutos mediante burbujeo, reduciendo así la cantidad de oxígeno disuelto.
- 50 [0139] Después de detener el suministro del gas de nitrógeno, se suministró un gas que contiene oxígeno (concentración de oxígeno: 90% en volumen y concentración de nitrógeno: 10% en volumen) a la suspensión a través

- de una entrada con un diámetro de 9,2 mm situado en la parte inferior (a una profundidad de 270 mm) del tanque de reacción a una velocidad de suministro (una velocidad de flujo) de 5400 ml/min (donde la velocidad de suministro de oxígeno con respecto a la cantidad molar total de POE alquil éter y carboxilato de POE alquil éter sódico era de 15 mol%/h), continuando con la agitación y el control de temperatura. El momento en que se inició el suministro del gas que contiene oxígeno se define como un inicio de la reacción. La conversión al inicio de la reacción era del 42%.
- 5 [0140] Después de un lapso de 1,0 horas desde el inicio de la reacción, se tomó una muestra, se obtuvo la conversión, entonces se redujo la velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno (concentración de oxígeno: 90% en volumen y concentración de nitrógeno: 10% en volumen) hasta 2700 ml/min (donde la velocidad de suministro de oxígeno con respecto al número molar total de POE alquil éter y carboxilato de POE alquil éter sódico era de 7,5 mol%/h), y se continuó la reacción de oxidación. La conversión era del 56%.
- 10 [0141] Las conversiones después de lapsos de 2,0 horas y 3,0 horas desde el inicio de la reacción eran del 70% y 83%, respectivamente.
- [0142] Después de un lapso de 3,3 horas desde el inicio de la reacción, se redujo adicionalmente la velocidad de suministro de un gas que contiene oxígeno (concentración de oxígeno: 90% en volumen y concentración de nitrógeno: 10% en volumen) hasta 1800 ml/min (donde la velocidad de suministro de oxígeno con respecto al número molar total de POE alquil éter y carboxilato de POE alquil éter sódico era de 5,0 mol%/h), y se continuó la reacción de oxidación.
- 15 [0143] Las conversiones después de lapsos de 4,0 horas y 5,0 horas desde el inicio de la reacción eran del 88% y 95%, respectivamente.
- [0144] Después de un lapso de 6,0 horas desde el inicio de la reacción, se detuvo el suministro del gas que contiene oxígeno, y se termina la reacción. La conversión era del 99%.
- 20 [0145] La suspensión en el recipiente de reacción no burbujeó desde el inicio de la reacción hasta el final de la reacción.
- [0146] <Ejemplo Comparativo 1>
- Se inició la reacción de oxidación en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. La conversión al inicio de la reacción era del 36%.
- 25 [0147] Después de un lapso de 1,7 horas desde el inicio de la reacción, la suspensión burbujeó fuertemente en el tanque de reacción para ser soplada fuera del tanque de reacción. Por lo tanto, se detuvo el suministro del gas que contiene oxígeno para terminar la reacción. La conversión era del 70%.
- [0148] <Ejemplo 2>
- En primer lugar, se cargaron en un tanque de reacción con una capacidad de 5000 L 285,1 kg de POE alquil éter, 950,5 kg de una solución acuosa de carboxilato de POE alquil éter sódico (concentración de carboxilato de POE alquil éter sódico: 20,0% en masa) obtenido como un producto de oxidación del anterior POE alquil éter con oxígeno, 104,0 kg de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 32% en masa, 53,90 kg de un catalizador en polvo soportado con metal noble (producido por Evonic Degussa Japan Co., Ltd., contenido de humedad: 55,9% en masa) en el que se soportaron Pd (contenido: 4% en masa), Pt (contenido: 1% en masa), y Bi (contenido: 5% en masa) sobre carbón activado como un soporte, y 1011 kg de agua desionizada, y se agitaron a 70 rpm con un impulsor agitador (Super-Mix MR205, producido por Satake Chemical Equipment Mfg Ltd.) bajo una presión atmosférica mientras se aumentaba la temperatura hasta 70 °C, preparando de este modo una suspensión. Esta suspensión tenía un peso total de 2400 kg y una composición en la cual el POE alquil éter era 285,1 kg (11,9% en masa), carboxilato de POE alquil éter sódico era 190,1 kg (7,92% en masa), hidróxido de sodio era 33,28 kg (1,39% en masa), el catalizador soportado con metal noble era 23,77 kg (0,990% en masa), y agua era 1868 kg (77,8% en masa).
- 30 [0149] La profundidad de la suspensión era de 930 mm.
- 35 [0150] A continuación, continuando con la agitación y el control de temperatura, se sopló un gas de nitrógeno en la suspensión a una velocidad de suministro de 8,6 l/min durante 15 minutos, reduciendo así la cantidad de oxígeno disuelto.
- 40 [0151] Después de detener el suministro del gas de nitrógeno, se suministró un gas que contiene oxígeno (concentración de oxígeno: 90% en volumen y concentración de nitrógeno: 10% en volumen) a la suspensión a través de una entrada con un diámetro de 16,1 mm situado en la parte inferior (a una profundidad de 930 mm) del tanque de reacción a una velocidad de suministro (una velocidad de flujo) de 86,3 l/min (donde la velocidad de suministro de oxígeno con respecto a la cantidad molar total de POE alquil éter y carboxilato de POE alquil éter sódico era 15 mol%/h), continuando con la agitación y el control de temperatura. El momento en que se inició el suministro del gas que contiene oxígeno se define como un inicio de la reacción. La conversión al inicio de la reacción era del 42%.
- 45 [0151] Después de detener el suministro del gas de nitrógeno, se suministró un gas que contiene oxígeno (concentración de oxígeno: 90% en volumen y concentración de nitrógeno: 10% en volumen) a la suspensión a través de una entrada con un diámetro de 16,1 mm situado en la parte inferior (a una profundidad de 930 mm) del tanque de reacción a una velocidad de suministro (una velocidad de flujo) de 86,3 l/min (donde la velocidad de suministro de oxígeno con respecto a la cantidad molar total de POE alquil éter y carboxilato de POE alquil éter sódico era 15 mol%/h), continuando con la agitación y el control de temperatura. El momento en que se inició el suministro del gas que contiene oxígeno se define como un inicio de la reacción. La conversión al inicio de la reacción era del 42%.
- 50 [0151] Después de detener el suministro del gas de nitrógeno, se suministró un gas que contiene oxígeno (concentración de oxígeno: 90% en volumen y concentración de nitrógeno: 10% en volumen) a la suspensión a través de una entrada con un diámetro de 16,1 mm situado en la parte inferior (a una profundidad de 930 mm) del tanque de reacción a una velocidad de suministro (una velocidad de flujo) de 86,3 l/min (donde la velocidad de suministro de oxígeno con respecto a la cantidad molar total de POE alquil éter y carboxilato de POE alquil éter sódico era 15 mol%/h), continuando con la agitación y el control de temperatura. El momento en que se inició el suministro del gas que contiene oxígeno se define como un inicio de la reacción. La conversión al inicio de la reacción era del 42%.

ES 2 621 254 T3

[0152] La conversión después de un lapso de 1,0 hora desde el inicio de la reacción era del 57%.

5 [0153] Después de un lapso de 1,6 horas desde el inicio de la reacción, se tomó una muestra, se obtuvo la conversión, entonces se redujo la velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno (concentración de oxígeno: 90% en volumen y concentración de nitrógeno: 10% en volumen) hasta 43,2 l/min (donde la velocidad de suministro de oxígeno con respecto al número molar total de POE alquil éter y carboxilato de POE alquil éter sódico era de 7,5 mol%/h), y se continuó la reacción de oxidación. La conversión era del 65%.

[0154] Después de un lapso de 2,0 horas desde el inicio de la reacción, la conversión era del 70%.

10 [0155] La velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno (concentración de oxígeno: 90% en volumen y concentración de nitrógeno: 10% en volumen) después de un lapso de 2,6 horas desde el inicio de la reacción se redujo hasta 28,8 l/min (donde la velocidad de suministro de oxígeno con respecto a la cantidad molar total de POE alquil éter y carboxilato de POE alquil éter sódico era 5,0 mol%/h), y se continuó la reacción de oxidación.

[0156] Las conversiones después de lapsos de 3,0 horas, 4,0 horas y 5,0 horas desde el inicio de la reacción, eran del 78%, 84% y 89%, respectivamente.

15 [0157] Después de un lapso de 5,5 horas desde el inicio de la reacción, se detuvo el suministro del gas que contiene oxígeno para terminar la reacción.

[0158] Las conversiones después de lapsos de 6,0 horas, 7,0 horas y 8,0 horas desde el inicio de la reacción eran del 93%, 96% y 98%, respectivamente.

[0159] La suspensión en el recipiente de reacción no burbujeó desde el inicio de la reacción hasta el final de la reacción.

[0160] <Ejemplo Comparativo 2>

20 Se inició la reacción de oxidación en las mismas condiciones que en el Ejemplo 2. La conversión al inicio de la reacción era del 40%.

[0161] Después de un lapso de 2,0 horas desde el inicio de la reacción, se tomó una muestra, y se obtuvo la conversión. La conversión era del 70%.

25 [0162] Después de un lapso de 2,8 horas desde el inicio de la reacción, se redujo la velocidad de suministro de un gas que contiene oxígeno (concentración de oxígeno: 90% en volumen y concentración de nitrógeno: 10% en volumen) hasta 43,2 l/min (donde la velocidad de suministro de oxígeno con respecto al número molar total de POE alquil éter y carboxilato de POE alquil éter sódico era de 7,5 mol%/h), y se continuó la reacción de oxidación.

30 [0163] Después de un lapso de 3,0 horas desde el inicio de la reacción, la suspensión burbujeó fuertemente en el tanque de reacción para ser soplada fuera del tanque de reacción. Por lo tanto, se detuvo el suministro del gas que contiene oxígeno para terminar la reacción. La conversión era del 83%. Aunque se tomó la muestra para el análisis, la suspensión en el tanque se sopló fuera, y por lo tanto, no se recogió suficientemente un producto de reacción.

[0164] <Ejemplo 3>

35 En primer lugar, se cargaron en un tanque de reacción con una capacidad de 30 L 2567 g de una solución acuosa en la cual POE alquil éter obtenido añadiendo un promedio de 4 moles de óxido de etileno a alcohol láurico y que había sido diluida con agua para tener una concentración del 94% en masa, 8219 g de una solución acuosa de carboxilato de POE alquil éter sódico (concentración de carboxilato de POE alquil éter sódico: 21,5% en masa) obtenido como un producto de oxidación del anterior POE alquil éter con oxígeno, 580,0 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 48% en masa, 432 g de un catalizador en polvo soportado con metal noble (producido por Evonic Degussa Japan Co., Ltd., contenido de humedad: 57,2% en masa) en el que se soportaron Pd (contenido: 4% en masa), Pt (contenido: 1% en masa), y Bi (contenido: 5% en masa) sobre carbón activado como un soporte, y 8351 g de agua desionizada, y se agitaron a 50 rpm con un impulsor agitador (Super-Mix MR205, producido por Satake Chemical Equipment Mfg Ltd.) bajo una presión atmosférica mientras se aumentaba la temperatura hasta 70 °C, preparando de este modo una suspensión. Esta suspensión tenía un peso total de 20149 g. La suspensión tenía una composición en la cual el POE alquil éter era 2413 g (12,0% en masa), carboxilato de POE alquil éter sódico era 1767 g (8,8% en masa), hidróxido de sodio era 278,0 g (1,4% en masa), el catalizador soportado con metal noble era 185 g (0,9% en masa), y agua era 15506 g (77,0% en masa).

[0165] La profundidad de la suspensión era de 226 mm.

[0166] A continuación, continuando con la agitación y el control de temperatura, se suministró un gas de nitrógeno a la suspensión a una velocidad de suministro de 67,9 ml/min mediante burbujeo durante 15 minutos.

- 5 [0167] Después de detener el suministro del gas de nitrógeno, se suministró un gas que contiene oxígeno (concentración de oxígeno: 90% en volumen y concentración de nitrógeno: 10% en volumen) a la suspensión a través de una entrada con un diámetro de 9,2 mm situado en la parte inferior (a una profundidad de 226 mm) del tanque de reacción a una velocidad de suministro (una velocidad de flujo) de 722 ml/min (donde la velocidad de suministro de oxígeno con respecto al número molar total de POE alquil éter y carboxilato de POE alquil éter sódico era 15 mol%/h), continuando con la agitación y el control de temperatura. El momento en que se inició el suministro del gas que contiene oxígeno se define como un inicio de la reacción. La conversión al inicio de la reacción era del 36,5%.
- 10 [0168] Después de un lapso de 2,0 horas desde el inicio de la reacción, se tomó una muestra, se obtuvo la conversión, entonces se redujo la velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno (concentración de oxígeno: 90% en volumen y concentración de nitrógeno: 10% en volumen) hasta 481 ml/min (donde la velocidad de suministro de oxígeno con respecto al número molar total de POE alquil éter y carboxilato de POE alquil éter sódico era 10 mol%/h), y se continuó la reacción de oxidación. La conversión era del 58%.
- 15 [0169] Después de un lapso de 5,7 horas desde el inicio de la reacción, se detuvo el suministro del gas que contiene oxígeno para terminar la reacción. La conversión era del 84%.
- [0170] A pesar de que la suspensión burbujeó ligeramente al final de la reacción, este burbujeo no tuvo influencia significativa sobre la recolección del producto de reacción.
- [0171] <Ejemplo 4>
- Se inició la reacción en las mismas condiciones que en el Ejemplo 3.
- 20 [0172] Después de un lapso de 2,0 horas desde el inicio de la reacción, se tomó una muestra, se obtuvo la conversión, entonces se redujo la velocidad de suministro de un gas que contiene oxígeno (concentración de oxígeno: 90% en volumen y concentración de nitrógeno: 10% en volumen) hasta 241 ml/min (donde la velocidad de suministro de oxígeno con respecto al número molar total de POE alquil éter y carboxilato de POE alquil éter sódico era 5 mol%/h), y se continuó la reacción de oxidación. La conversión era del 56%.
- 25 [0173] Después de un lapso de 10 horas desde el inicio de la reacción, se detuvo el suministro del gas que contiene oxígeno para terminar la reacción. La conversión era del 91%.
- [0174] <Ejemplo 5>
- Se inició la reacción en las mismas condiciones que el Ejemplo 3 excepto que la cantidad de un gas que contiene oxígeno suministrado en un inicio de reacción era 548 ml/min (donde la velocidad de suministro de oxígeno con respecto al número molar total de POE alquil éter y carboxilato de POE alquil éter sódico era 11 mol%/ h).
- 30 [0175] Después de un lapso de 2,0 horas desde el inicio de la reacción, se tomó una muestra, se obtuvo la conversión, entonces se redujo la velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno (concentración de oxígeno: 90% en volumen y concentración de nitrógeno: 10% en volumen) hasta 361 ml/min (donde la velocidad de suministro de oxígeno con respecto al número molar total de POE alquil éter y carboxilato de POE alquil éter sódico era de 7,5 mol%/h), y se continuó la reacción de oxidación. La conversión era del 60%.
- 35 [0176] Después de un lapso de 9 horas desde el inicio de la reacción, se detuvo el suministro del gas que contiene oxígeno para terminar la reacción. La conversión era del 97%.
- [0177] La suspensión en el recipiente de reacción no burbujeó desde el inicio de la reacción hasta el final de la reacción.
- [0178] <Ejemplo Comparativo 3>
- 40 Se inició la reacción en las mismas condiciones que el Ejemplo 3 excepto que la cantidad de un gas que contiene oxígeno suministrado en un inicio de reacción era 241 ml/min (donde la velocidad de suministro de oxígeno con respecto al número molar total de POE alquil éter y carboxilato de POE alquil éter sódico era 5 mol%/ h).
- 45 [0179] Después de un lapso de 4,1 horas desde el inicio de la reacción, la cantidad del líquido de reacción aumentó de manera que este líquido no pudo agitarse más. Adicionalmente, la suspensión burbujeó fuertemente en el tanque de reacción para ser soplada fuera del tanque de reacción. Por lo tanto, se detuvo el suministro del gas que contiene oxígeno para terminar la reacción. La conversión era del 55%.

[0180] [Tabla 1]

	Ejemplo 1		Ejemplo Comparativo 1		Ejemplo 2		Ejemplo Comparativo 2	
Profundidad mm	270		270		930		930	
Tiempo h	Velocidad de Suministro de Oxígeno mol%/h	Conversión %	Velocidad de Suministro de Oxígeno mol%/h	Conversión %	Velocidad de Suministro de Oxígeno mol%/h	Conversión %	Velocidad de Suministro de Oxígeno mol%/h	Conversión %
0,0	15	42	15	36	15	42	15	40
1,0	15→7,5	56			15	57		
1,6					15→7,5	65		
1,7			15→0	70				
2,0	7,5	70			7,5	70	15	70
2,6					7,5→5,0			
2,8							15→7,5	
3,0	7,5	83			5,0	78	7,5→0	83
3,3	7,5→5,0							
4,0	5,0	88			5,0	84		
5,0	5,0	95			5,0	89		
5,5					5,0→0			
6,0	5,0→0	99			0	93		
7,0					0	96		
8,0					0	98		

Velocidad de Suministro de Oxígeno: Velocidad de suministro [mol%/h] de oxígeno con respecto al número molar cargado de POE alquil éter

- 5 Conversión (%) = Molaridad total mol/l de ácido POE alquil éter carboxílico y la sal del mismo / (molaridad (mol/l) de POE alquil éter + molaridad total (mol/l) de ácido POE alquil éter carboxílico y la sal del mismo)

[0181] [Tabla 2]

	Ejemplo 3		Ejemplo 4		Ejemplo 5		Ejemplo Comparativo 3	
Profundidad mm	226		226		226		226	
Tiempo h	Velocidad de Suministro de Oxígeno mol%/h	Conversión %	Velocidad de Suministro de Oxígeno mol%/h	Conversión %	Velocidad de Suministro de Oxígeno mol%/h	Conversión %	Velocidad de Suministro de Oxígeno mol%/h	Conversión %
0,0	15	36,5	15	36,5	11	36,5	5	36,5
2,0	15→10	58	15→5	56	11→7,5	60		
4,1							5→0	55
5,7	10→0	84						
10,0			5→0	91	7,5→0	97		

Velocidad de Suministro de Oxígeno: Velocidad de suministro [mol%/h] de oxígeno con respecto al número molar cargado de POE alquil éter

Conversión (%) = Molaridad total mol/l de ácido POE alquil éter carboxílico y la sal del mismo / (molaridad (mol/l) de POE alquil éter + molaridad total (mol/l) de ácido POE alquil éter carboxílico y la sal del mismo)

5

[0182] [Tabla 3]

	Ejemplo 1	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo 2	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo Comparativo 3
Capacidad del tanque de reacción (L)	300	300	5000	5000	30	30	30	30
Profundidad (mm)	270	270	930	930	226	226	226	226
Velocidad Inicial de Flujo de Oxígeno (mol%/h)	15	15	15	15	15	15	11	5
Conversión (%) en el Cambio de Velocidad de Flujo de Oxígeno	56	-	65	-	58	56	60	-
Velocidad de Flujo de Oxígeno (mol%/h) Después del Cambio	7,5	-	7,5	7,5	10	5	7,5	-
Momento de Cambio (h)	1,0	-	1,6	2,8	2,0	2,0	2,0	-
Conversión Final (%)	99	70	98	83	84	91	97	55
Tiempo de Finalización de Reacción (h)	6,0	1,7	8,0	3,0	5,7	10	10	4,1
Estado del Lodo al Final de la Reacción	Ningún Problema	Burbujeo vigoroso	Ningún Problema	Burbujeo vigoroso	Ningún Problema	Ningún Problema	Ningún Problema	Burbujeo vigoroso

Conversión (%) = Molaridad total mol/l de ácido POE alquil éter carboxílico y la sal del mismo / (molaridad (mol/l) de POE alquil éter + molaridad total (mol/l) de ácido POE alquil éter carboxílico y la sal del mismo)

- 5 [0183] Los resultados anteriores muestran que en cada Ejemplo, la suspensión no burbujeó y pudo continuar la producción, y por lo tanto, el carboxilato de POE alquil éter sódico objetivo podía ser producido con un alto rendimiento.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

[0184] La presente invención es útil para un método para producir ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o una sal del mismo.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico o una sal del mismo, donde el método comprende un proceso de reacción de oxidación de oxidar polioxialquilen alquil éter con oxígeno suministrando un gas que contiene oxígeno a una suspensión o una solución que tiene una profundidad de 200 mm o más e incluye polioxialquilen alquil éter, donde

en el proceso de reacción de oxidación, en un periodo en el cual una conversión expresada mediante la Ecuación (A) es mayor que o igual al 50% y menor que el 70%, se reduce una velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno de tal manera que una velocidad de suministro de oxígeno con respecto a un número molar total de polioxialquilen alquil éter, ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico, y la sal del mismo se reduzca desde un intervalo mayor que 10 mol%/h y menor que o igual a 15 mol%/h hasta un intervalo mayor que o igual a 1 mol%/h y menor que o igual a 10 mol%/h,

$$\text{conversión (\%)} = c2 \times 100 / (c1 + c2) \quad (A)$$

[donde c1 es una molaridad (mol/l) de polioxialquilen alquil éter, y

c2 es una molaridad total (mol/l) de ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico y la sal del mismo].

2. El método de la reivindicación 1, donde una cantidad total de polioxialquilen alquil éter, ácido polioxialquilen alquil éter carboxílico y la sal del mismo es 15-70% en masa de una cantidad total de la suspensión o la solución.

3. El método de la reivindicación 1 o 2, donde la suspensión o la solución que incluye polioxialquilen alquil éter contiene un catalizador en polvo soportado con metal noble en el cual un metal noble se soporta sobre un soporte, y el contenido de catalizador soportado con metal noble en la suspensión o la solución es 0,5-20% en masa.

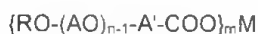
4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 donde en el proceso de reacción de oxidación la concentración de oxígeno en el gas que contiene oxígeno a ser suministrado a la suspensión o la solución es 50-100% en volumen.

5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde en el proceso de reacción de oxidación, la conversión al final de la reacción es del 80% o más.

6. El método de la reivindicación 3, donde el metal noble es al menos un elemento seleccionado de elementos de un grupo del platino.

7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 donde en el proceso de reacción de oxidación, la temperatura de reacción durante el suministro del gas que contiene oxígeno a la suspensión o la solución es 20-100°C.

8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde carboxilato de polioxialquilen alquil éter se expresa mediante:



[donde R es un grupo hidrocarburo que tiene 4-30 átomos de carbono, AO es un grupo alquilenoxi que tiene 2-4 átomos de carbono, n es un número de adición molar de AO promedio y está en el intervalo de 1 a 100, A' es un grupo alquileno que tiene 1-3 átomos de carbono, M es un catión o un ion de hidrógeno, y m es una valencia de M].

9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde en el proceso de reacción de oxidación, la relación (d/D) de una profundidad (d) a la cual el gas que contiene oxígeno se suministra a la suspensión o la solución, desde el nivel de líquido en un estado estático al final del llenado con un material de reacción, con respecto a la profundidad (D) de la suspensión o de la solución, es 0,1-1.

10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde en el proceso de reacción de oxidación, la velocidad de suministro del gas que contiene oxígeno a la suspensión o la solución se reduce en una pluralidad de etapas en una pluralidad de fases.

11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde la concentración de polioxialquilen alquil éter en la suspensión o la solución es mayor que o igual al 1% en masa y menor que o igual al 40% en masa.

12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde la concentración de polioxialquilen alquil éter en la suspensión o la solución es mayor que o igual al 5% en masa y menor que o igual al 35% en masa.

13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde la concentración de polioxialquilen alquil éter en la suspensión o la solución es mayor que o igual al 10% en masa y menor que o igual al 30% en masa.

FIG.1

